

Rapport

Utredning av mulige utslipp til luft av
PCB, HCB og dioksiner fra termiske
prosesser offshore

Forfatter(e)

Øyvind Långørgen
Bjarne Malvik

SINTEF Energi ASPostadresse:
Postboks 4761 Sluppen
7465 TrondheimSentralbord: 73597200
Telefaks: 73592889energy.research@sintef.no
www.sintef.no/energi
Foretaksregister:
NO 939 350 675 MVA

Rapport

Utredning av mulige utslipp til luft av PCB, HCB og dioksiner fra termiske prosesser offshore

EMNEORD:
Utslipp
Emisjonsfaktor
PCB
HCB
Dioksiner
Forbrenning
Offshore**VERSJON**
Versjon 3**DATO**
2010-12-21**FORFATTER(E)**
Øyvind Långørgen
Bjarne Malvik**OPPDRAGSGIVER(E)**
Oljeindustriens Landsforening - OLF**OPPDRAGSGIVERS REF.**
Gerd Halmø**PROSJEKTNR**
16x964**ANTALL SIDER:**
49**SAMMENDRAG**

Klorerte aromatiske forbindelser PCB, HCB og PCDD/F er tungt nedbrytbare i naturen. De er fettløselige, akkumuleres i næringskjeden og kan gi alvorlig helseskade. Miljømyndighetene ønsker bedre oversikt over utslipp til luft av disse kjemikaliegruppene fra olje- og gassvirksomheten på norsk sokkel. Som et ledd i denne målsettingen er det gått gjennom relevant tilgjengelig litteratur om temaet og innhentet opplysninger fra bransjehold og andre kilder.

Arbeidet har vist at kvantifisering av PCB, HCB og dioksiner i avgasser fra termiske prosesser knyttet til produksjonen av olje og gass på norsk sokkel er noe usikker, i hovedsak pga få relevante data i litteraturen. Den samme usikkerheten omfatter imidlertid tilsvarende og andre typer landbaserte utslippskilder.

Basert på emisjonsfaktorer fra sammenlignbare bransjer og ut fra prosessenes karakter, vurderes utslippene av klorerte aromater fra offshorenæringen å være lave. Bransjen driver et systematisk arbeid med å begrense utslipp av andre forurensningskomponenter til luft. Disse tiltakene innebærer normalt også en reduksjon av klorerte aromater.

PROSJEKTLEDER
Øyvind Långørgen

SIGNATUR

**KONTROLLERT AV**
Mario Ditaranto

SIGNATUR

**GODKJENT AV (STILLING, NAVN)**
Mona J Mølnevik

SIGNATUR

**RAPPORTNR**
TR A7047**ISBN**
978-82-594-3461-6**GRADERING**
Åpen**GRADERING DENNE SIDE**
Åpen

Historikk

VERSJON	DATO	VERSJONSBEKRIVELSE
Versjon 2	2010-12-21	Endelig rapport
Versjon 3	2011-03-01	I følge e-mail fra oppdragsgiver er rapporten omgradert fra Fortrolig til Åpen

Innholdsfortegnelse

1	Innledning	6
2	Bakgrunn	7
3	Dannelse av klorerte aromatiske forbindelser i termiske prosesser	10
3.1	Dannelsesmekanismer	10
3.2	Sentrale faktorer som påvirker dannelse av klorerte aromatiske forbindelser	11
3.2.1	Klor	12
3.2.2	Temperatur	12
3.2.3	Oksygen	12
3.2.4	Partikler	13
3.2.5	Katalysatorer	13
3.2.6	Inhibitorer	13
3.2.7	Prekursorer	13
3.3	Spesifikt om dannelse av PCB og HCB	14
3.3.1	HCB	14
3.3.2	PCB	15
3.4	Oppsummering – dannelse av PCB, HCB og PCDD/F i termiske prosesser	17
4	Emisjonsfaktorer benyttet for beregning av klorerte aromatiske forbindelser	18
4.1	Beregning av utslipp til luft fra norsk offshore virksomhet	18
4.2	Beregning av utslipp til luft i henhold til US EPA AP-42	19
4.2.1	Introduksjon om AP-42	19
4.2.2	Gjennomgang av emisjonsfaktorer fra EPA	19
4.2.3	Sammenfatning av emisjonsfaktorer fra EPA AP-42	21
4.3	Beregning av utslipp til luft i henhold til EEA	22
4.3.1	Introduksjon om EEA Air pollutant emission inventory guidebook 2009	22
4.3.2	Gjennomgang av emisjonsfaktorer fra EEA Guidebook 2009	23
4.3.3	Sammenfatning av emisjonsfaktorer fra EEA Guidebook 2009	24
4.4	Danmark – oppdaterte faktorer for dioksiner, PCB og HCB for CHP anlegg	27
4.5	Sverige – faktorer for dioksiner, PCB og HCB for skips- og veitransport	29
4.6	Dyke et. al – utslipp av PCDD/F og PCB fra dieselmotor	30
4.7	Utslipp av PCDD/F, PCB og HCB fra CFB-kjeler i Polen	31
4.8	Oppsummering av emisjonsfaktorer fra litteraturen	32
5	Termiske prosesser offshore og mulighet for dannelse av PCB, HCB og dioksiner	35
5.1	Motorer	35
5.2	Gassturbiner	36
5.3	Fakling	37
5.4	Brønntesting	37
5.5	Kjeler	38
6	Oppsummering	39

7	Referanser.....	42
8	Forkortelser og definisjoner.....	45
A	Vedlegg 1.....	47
B	Vedlegg 2.....	48

BILAG/VEDLEGG

[Skriv inn ønsket bilag/vedlegg]

Utredning av mulige utslipp til luft av PCB, HCB og dioksiner fra termiske prosesser offshore

1 Innledning

Denne studien er gjennomført for å få en bedre forståelse av mulig risiko for utslipp av klorerte aromatiske forbindelser fra termiske prosesser som benyttes i oljevirksomheten på norsk sokkel. I dette ligger en identifisering av aktuelle prosesser, fastlegging av omfang og en beskrivelse av hvilket potensial de enkelte prosesser besitter mht å danne slike forbindelser. Primært er innsatsen rettet mot stoffgruppen polysykliske bifenyler (PCB) og enkeltforbindelsen heksaklorbensen (HCB). Sekundært er det også søkt vurdert mulige utslipp av polyklorerte dibenzo-p-dioksiner (PCDD) og polyklorerte dibenzofuraner (PCDF).

Arbeidet er i hovedsak gjennomført som en litteraturstudie. Det er søkt i en rekke databaser ved å benytte ulike søkekriterer som er ment å være dekkende for oppgaven, se Vedlegg 1 for flere detaljer. Videre er informasjon innhentet gjennom kontakter med ulike organisasjoner, fagmiljøer og enkeltpersoner som oljeselskaper, serviceselskaper, turbineksperter/leverandører, konsulenter, Universitetsmiljøer, SINTEF og personlig kommunikasjon med enkeltpersoner.

Rapporten er utarbeidet av SINTEF på vegne av OLF som har koordinert arbeidet på vegne av operatørene på norsk sokkel.

2 Bakgrunn

Klorerte aromatiske forbindelser er regnet som tungt nedbrytbare i naturen. De er fettløselige og kan gjennom akkumulering i næringskjeden forårsake alvorlige skader både på mennesker og dyr som inntar mat hvor disse kjemikaliene er oppkonsentrert. Helse risikoen vil variere avhengig av hvilke forbindelser som opptas i kroppen og i hvilke mengder de tilføres. Spesiell fokus har vært rettet mot spedbarns inntak gjennom morsmelken.

Problemet er globalt grunnet den langsomme nedbrytnings hastigheten og at utslipp både til luft og vann derfor kan transporteres over store avstander. Sammen med oppkonsentreringen i næringskjeden gjør dette at utslipp av knapt målbare konsentrasjoner over tid blir et betydelig miljø- og helseproblem.

På den annen side har også en del av disse kjemikaliene ønskede egenskaper. Dette gjelder særlig gruppen polyklorerte bifenyler (PCB) som har blitt fremstilt industrielt i stor skala, for bruk innen blant annet elektronikk og bygningskonstruksjon. Heksaklorbensen (HCB) har også hatt betydelig kommersiell interesse, både som produkt og utgangspunkt for syntese av andre klorerte forbindelser. Slik produksjon og anvendelse er i dag opphørt og store ressurser settes inn for å kartlegge forekomster og sanere disse på en forsvarlig måte.

Termiske prosesser, det vil si forbrenning eller annen høytemperatur behandling av organisk materiale kan innebære risiko for at klorerte biprodukter oppstår. Hvilke forbindelser som dannes og i hvilke mengder varierer betydelig. Brenselets sammensetning og forbrenningsbetingelsene er faktorene som har størst innvirkning. Mange potensielle utslippskilder er fortsatt utilstrekkelig kartlagt, dette gjelder både kvalitativt og kvantitativt.



Figur 1: Utslippskilder for utslipp til luft fra offshore olje- og gassvirksomhet

Internasjonale avtaler og forpliktelser gjør at Norge er pålagt å rapportere denne type utslipp. På denne bakgrunn ønsker Klima og forurensningsdirektoratet (KLIF) bedre kunnskap om dannelse og utslipp av slike forbindelser fra termiske prosesser knyttet til boring og produksjon av olje og gass på norsk kontinentalsokkel. KLIF viser i denne sammenhengen til en rapport fra Nordisk Ministerråd som ble utgitt i

2009: "Unintentional formation and emission of the persistent organic pollutants HCB and PCB's in the Nordic countries"[1].

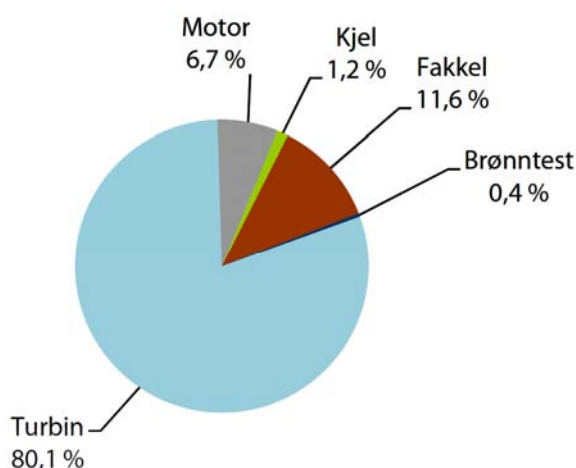
KLIF har i brev til operatørene på norsk sokkel anmodet om en utredning av muligheten for dannelse og eventuelle utslipp til luft av PCB og HCB på norsk sokkel. Oljeindustriens Landsforening (OLF) har koordinert denne utredningen på vegne av operatørene.

Utslippene det dreier seg om i denne sammenhengen er normalt karakterisert ved lave konsentrasjoner og små utslippsmengder. All den tid enkelte av disse har klart uønskede helse og miljøeffekter må de søkes redusert mest mulig. Forbrenning er en av de mest sentrale prosesser til denne type forurensninger.

Hvor store mengder som dannes avhenger av flere forhold som forbrenningsprosess, forbrenningsbetingelser, hva som forbrennes og temperaturforløpet i røykgassen etc. I følge brevet fra KLIF, er det hittil antatt at mengdene av PCB og HCB i bedriftenes prosessutslipp vil være i samme størrelsesorden som for dioksiner, med den begrunnelse at dannelsesmekanismene er like. I rapporten fra Nordisk Ministerråd indikeres det imidlertid at utslippene av HCB og PCB kan være betydelig større.

Av termiske prosesser knyttet til oljevirkosheten på norsk sokkel er det identifisert fem som er aktuelle for mulig dannelse av klorerte aromatiske forbindelser. Disse er:

- Kraftproduksjon med gasturbiner. Det benyttes fortrinnsvis egenprodusert gass som brensel, noen turbiner kan også benytte diesel som tilføres plattformene fra land.
- Fakling av gass av sikkerhetsmessige hensyn (pilotflamme samt planlagte og ikke planlagte nedstengninger) eller ved testproduksjon.
- Kraftproduksjon med motorer. Disse benytter diesel som tilføres plattformene fra land.
- Brønntesting med avbrenning av produsert olje/gass.



Figur 2: Fordeling av CO₂-utslipp fra offshore olje- og gassvirksomhet

Figur 2 angir fordelingen av CO₂ utslipp for fem forskjellige prosesser som forbrenner gass og olje. CO₂ er en omtrentlig indikator for mengden hydrokarboner som er forbrent. Disse mengdeforholdene kan ikke brukes som estimat for dannelsen av klorerte forbindelser. Dette på grunn av at termisk dannelse av PCB, HCB, PCDD og lignende, ikke bestemmes av brenselmengden alene men i stor grad av en rekke andre faktorer knyttet til forbrenningsbetingelsene. Følgelig kan forbrenning av små mengder i en sammenheng gi langt høyere dannelse enn en forbrenning av store masser i en annen.

Fra rapporten til Nordisk Ministerråd [1] siteres:

”Overordnet set indikerer emissionsestimerne, at forbrændingsprocesser kan være den relativt største kilde til utilsigtedeemissioner af HCB og PCBer. Hvad angår HCB, ser det ud til, at emissioner fra forbrændingsanlæg i husholdninger baseret på biomasse, en diffus kilde, og forbrænding af affald, især farligt affald, er vigtigere end forbrændingsprocesser i industrien og energisektoren (store anlæg). Billedet er mere komplekst hvad angår PCB emissioner, men energiproduktion fra kul, mobile kilder (vejtransport) og raffinaderier ser ud til generelt at være de relativt største kilder. Der eksisterer en vis viden om utilsigtedeemissioner af HCB og PCB til luft generelt, men der er betydelige usikkerheder og en udbredt mangel på viden om emissioner fra de faktiske kilder i de nordiske land.”

Det synes følgelig å være lite eksakt viten om denne type utslipp. Utslipp fra olje- og gassproduksjon er ikke nevnt. Små anlegg og særlig avfallsforbrenning, antydes å være av større betydning enn forbrenningsprosesser innen industri og energisektoren.

3 Dannelse av klorerte aromatiske forbindelser i termiske prosesser

Forbrenning av organisk materiale gir under ideelle betingelser CO₂ og H₂O som sluttprodukter. Dette under forutsetning av at det bare er karbon, hydrogen og oksygen som inngår i forbrenningen og at den er 100 % optimal. Virkelige forbrenningsprosesser er sjelden optimale med hensyn til sentrale faktorer som brenselkvalitet, lufttilførsel, tid, temperatur og turbulens. Et stort antall ulike reaksjoner finner sted og resulterer i et mangfold av utilsiktede restprodukter.

Klorerte aromatiske forbindelser kan dannes i alle termiske prosesser hvor organisk materiale og klor er til stede og temperaturen favoriserer slik dannelse. Forbrenning ved høy temperatur, rikelig tilførsel av oksygen og god omrøring (turbulens), vil gi ensartet og fullstendig forbrenning hvor organiske klorforbindelser destrueres. Ved avvik frabetingelser som entydig destruerer klororganiske forbindelser, vil slike forbindelser kunne oppstå, for eksempel i form av PCB og HCB.

Innen gruppen klorerte aromater er polyklorerte dibenzo-p-dioksiner (PCDD) og polyklorerte dibenzofuraner (PCDF), best kjent. Disse kalles vanligvis dioksiner. De førstnevnte omfatter 75 kongenere, mens PCDF omfatter i alt 135 kongenere. Kongenere er kjemiske forbindelser med samme grunnstruktur. De kan i motsetning til isomere forbindelser ha forskjellig molekylvekt.

PCB har også fått mye omtale, særlig i forbindelse med utfasing av PCB-holdige produkter mens HCB må sies å være et mindre kjent miljøproblem. I tillegg til den nydannning (de novo dannelse) som kan foregå i termiske prosesser med basis i rene hydrokarboner og klor, kan også klororganiske forbindelser passere en forbrenningsprosess uten nevneverdig nedbrytning (Van Remmen 1998 [2], UNEP 2003 [3]).

Utilsiktet termisk dannelse av dioksiner eller andre klorerte aromater vil også påvirkes av andre variable faktorer som temperatur, karbonkilde, oksygeninnhold, samt at nærvær av partikler, katalysatorer og inhibitorer medvirker. Dannelsen kan skje på flere forskjellige måter, f.eks. med utgangspunkt i tilstedeværende klorerte molekyler, eller fra på stedet dannede prekursorer fra alifatiske hydrokarboner [4,5].

3.1 Dannelsesmekanismer

De kjemiske reaksjoner som finner sted under forbrenning er mangfoldige og komplekse. Når det gjelder dannelsen av klorerte aromater skiller det mellom to hovedmekanismer [6]:

- Homogene reaksjoner (reaksjoner som finner sted i gassfase)
- Heterogene reaksjoner (reaksjoner finner sted på partikkeloverflater) [6,7].

Under heterogene reaksjoner finnes:

- De Novo dannelse
- Prekursorbasert dannelse

Prekursorbasert dannelse inngår også som en vanlig reaksjonsmekanisme for gassfasereaksjoner. Prekursorer er mindre klororganiske molekyler som i termiske prosesser kan gi grunnlag for dannelse av større klorerte aromatiske molekyler. Vanlige prekursorer er klorbensener og klorfenoler. Reaksjoner i gassfase er funnet å være av mindre betydning enn heterogene reaksjoner. De novo dannelsen involverer oksidasjon og klorering på elementært karbon eller karbonaktig materiale som er tilgjengelig fra sot eller flyveaskepartikler. Denne syntesen er definert som en nedbrytningsreaksjon av en karbonstruktur [8]. Denne karbonstrukturen kloreres i de påfølgende trinn [9, 10]. Dannelsen av de novo PCDD/F er basert på eksisterende karbonskjellet med tre ringer, klorerte enkeltring prekursorer inngår ikke som mellomprodukter.

Prekursorer kan være klororganiske molekyler som i termiske prosesser kan gi grunnlag for dannelse av større klorerte aromatiske molekyler. PCB, PCPh og PCBz som dannes under forbrenningen eller er til stede i brenselet, kan virke som prekursorer for dannelse av PCDD og PCDF. S. Marklund gir en oversikt over termisk dannelse primært med utgangspunkt i fast avfall [11]. I henhold til denne oversikten kan PCDD/F dannelse og emisjon omfatte fire forskjellige ruter:

- Destillasjon (høy temperatur fører til avdamping fra brensel som er forurenset med PCDD/F)
- Prekursorer
- De novo-syntese
- Klorering (i praksis en del av de novo syntese)

Destillasjon vurderes å være av liten interesse i forbindelse med forbrenningsprosesser offshore. Betydningen av prekursor og de novo syntese er tilsynelatende et omdiskutert tema og inndelingen i ulike dannelsesveier har det blitt stilt spørsmål ved [12, 13]. I PhD avhandlingen til J. Aurell (2008) [14] pekes det på at prekursor og de novo regnes som hovedmekanismer. Marklund [11] angir at prekursorenes betydning er vanskelig å vurdere. Resultater fra forsøk hvor de novo-syntese sammenlignes med prekursorbasert dannelse viser at:

- Mengden av PCDD dannet fra pentaklorfenoler (prekursor) var 400 000 ganger høyere enn dannelse fra karbon via de novo-syntese
- Dannelsen av PCDF fra de novo-syntese er mye større enn via prekursorer

Dette understreker at teoretiske vurderinger av hvilke forbindelser som dannes og i hvilke konsentrasjoner de dannes er meget usikre.

Fängmark et. al [15, 16] studerte dannelsen av PCDD, PCDF, klorerte bensener (HCB), PAH og PCB i et pilot forbrenningsanlegg for avfall. De konkluderte med at den viktigste faktoren for dannelse av klorerte organiske forbindelser var oppholdstiden til gassene i etterbrenningssonen. De utførte forsøkene viste at konsentrasjonen av PCB og PCDD/F økte med økende oksygeninnhold i primærkammeret. Videre påviste de at de minste partiklene som er til stede i røykgassene spiller en stor rolle for dannelsen.

Kloreringen skjer i hovedsak ved spalting av C-C bindinger under nedbrytningen av PAH-molekylene. Videre klorering kan finne sted gjennom substitusjon av H med Cl [17].

I store veldrevne anlegg som forbrenner fossile drivstoff (naturgass, olje, kull), vil dannelsen av persistente organiske forurensninger som PCB, PCDD og PCDF normalt være liten, forutsatt at det er stabil drift, at det brukes homogent drivstoff og at etablerte forbrenningsbetingelser gir minimal dannelse av slike forbindelser. Til tross for knapt påvisbare konsentrasjoner i avgassene, vil likevel store avgassvolumer over tid kunne bidra til en uønsket miljøbelastning (UNEP 2003 [3]).

I mindre anlegg hvor forbrenningsbetingelsene er mer varierende enn i større anlegg, vil konsentrasjonene i avgassen kunne bli høyere. Hvilke typer anlegg som vil være de største bidragsyterne til uønskede utslipp kan derfor ikke uten videre estimeres ut fra anleggets fysiske størrelse eller energibruk. Det må tas i betraktning en rekke faktorer som driftsmåte, driftstid, brenselkvalitet etc. for å kunne estimere f.eks. årsutslipp.

3.2 Sentrale faktorer som påvirker dannelse av klorerte aromatiske forbindelser

Klorerte aromatiske forbindelser som PCB, HCB, PCDD og PCDF, vil dannes i forskjellige mengder og varierende innbyrdes forhold ut fra særtrekk ved den enkelte forbrenningsprosess. En rekke enkeltfaktorer

har innvirkning på dannelsen, det kan derfor være vanskelig å trekke fram noen av disse faktorene som spesielt viktige. Tilgang på klor, karbonkilde, temperatur, tilstedeværende røykgasspartikler, metaller/metalloksider, oksygentilgang, oppholdstid etc. er alle samvirkende. Noen grunnleggende faktorer kan likevel identifiseres:

- Gassfasereaksjoner er av mindre betydning enn heterogene reaksjoner.
- Tilstedeværelse av små partikler og katalysatorer har stor innvirkning.

3.2.1 Klor

Tilgang på klor er en absolutt nødvendighet for å danne klorerte forbindelser. Hvilken betydning klorkilde og klormengder har, synes det ikke å være full enighet om. En studie viste at forskjellige klorkonsentrasjoner, fra 0,1 og opp til 1,0 % ikke ga økning i dannelsen av PCDD. Det synes heller ikke å være forskjell på organisk og uorganisk klor. En vanlig klorkilde i avgasser er HCl. Klor er naturlig forekommende i mange drivstoff, mengdene er stort sett lave. En analyse av flere dieseltypene angir klorinnhold i området 5 – 10 mg/kg¹. Spilloiljer og restfraksjoner kan ha betydelig mer klor enn for eksempel diesel. Offshore vil havet kunne være en kilde til klor gjennom mekanisk dannelse av små saltpartikler når bølgene brytes. Relativt store vandrdåper fordampes og resulterer i meget små saltpartikler. Disse kan transporteres over store avstander og tilføres forbrenningen gjennom luften.

3.2.2 Temperatur

Temperaturen er meget sentral når det gjelder å få i gang reaksjoner, både med hensyn til dannelse og nedbrytning. Aktiveringsenergien som er nødvendig både for ulike nedbrytnings og dannelsesreaksjoner er forskjellig, følgelig vil også temperaturen som har størst nettoproduksjon variere. Dannelse foregår normalt i området 500 – 800°C for homogene reaksjoner, og fra 200 – 400°C for heterogene reaksjoner. Dannelse kan finne sted helt opp til 900°C.

Nedbrytning finner normalt sted ved høyere temperaturer, over 800-1000°C. Men nedbrytning kan under gitte betingelser finne sted helt ned til 500 – 600°C (med flyveaske tilstede).

Pga høy temperatur i selve forbrenningen, vanligvis høyere enn 800 °C, vil de fleste dannelsesreaksjoner finne sted i røykgassen etter forbrenningssonen. At røykgassen har kort oppholdstid ved temperaturer som fremmer dannelsen av klorerte forbindelser er derfor viktig. En måte å bidra til dette på er ulike former for nedkjøling av gassen.

3.2.3 Oksygen

Oksygen er en forutsetning for all forbrenning og er på den måten indirekte knyttet til dannelsen av PCB, HCB og PCDD/F. Ut over dette spiller oksygen en rolle i en rekke delprosesser. Oksygen er vurdert å være nødvendig i *de novo* reaksjoner i initieringen av karbongassifisering og omleiring. Videre spiller oksygen en rolle i oksideringen av redusert kobber og bidrar slik til å øke den katalytiske effekten.

Oksygen som gass og oksygen som er kjemisk bundet eller adsorbent til partikler kan ha ulik innvirkning på dannelsen av ulike klorerte aromater. Underskudd av oksygen kan redusere forbrenningseffektiviteten. En følge av dette er økt dannelse av PAH og sot, hvilket kan øke dioksindannelsen gjennom økt tilgang på karbon.

Sammenhengen mellom oksygenkonsentrasjon, forbrenningseffektivitet og dannelse av dioksin er kompleks, og involverer mange ulike delprosesser. Følgelig er det vanskelig å gi generelle og dekkende svar, Lav forbrenningseffektivitet er hevdet å gi dioksiner med få kloratomer. Høy oksygenkonsentrasjon er en forutsetning for høyt klorerte dioksiner. O₂ konsentrasjonen påvirker både oksidasjonen av karbon, dannelse av forurensninger som NO_x og den katalytiske effekten til materialer som kobber. Dannelsen av PCB er i

¹ Metrohm: Sulphur and halide determination by Combustion ion Chromatography. The Application Notebook June 2010

likhet med PCDD/F avhengig av oksygenkonsentrasjonen i primærkammeret. Konsentrasjonen øker med økende oksygenkonsentrasjon.

3.2.4 Partikler

Sotpartikler vil som regel være kuleformede og ha grafittstruktur. Sotdannelse starter med aromatiske ringer. De utvikles videre til polyaromater (PAH) som vokser pga tilstedeværelse av acetylen og andre dampfase prekursorer for sot. Disse blir etterhvert så store at de utvikles til en kondensasjonskjerne av karbon og hydrogen. Partiklene vokser og agglomererer videre i kjedelignende strukturer til partikkeldiameter opp til 200 nm.

PAH-forbindelser kan være utgangsstoff for dannelse av både PCDD, PCDF, PCB og PCN (polyklorerte naftalener). Denne type omdanning er mye studert for å få innsikt i hvilke mekanismer som inngår. De forskjellige fordelinger av kongenere som er identifisert gir innsikt i mekanismene og sekvensene med dekomponering, klorering og oksygenering. Noe forenklet betyr dette at ulike kilder, f.eks. med ulike forbrenningsbetingelser, ulike brensler etc, har sine særpreg. Kongenermønsteret kan derfor være et mulig fingeravtrykk for identifisering av kilder.

Dioksiner kan dannes gjennom katalytiske reaksjoner med prekursorforbindelser på flyveaske:

- Overflatereaksjoner på flyveaske, som er katalytisk induisert danner dioksiner og furaner fra prekursorer.
- Dioksiner som er adsorbent på overflaten av flyveaske reagerer lett med Cl og NO₂ og danner klorerte og nitrerte dioksiner.
- Selektiv adsorpsjon av enkelte organiske forbindelser er observert.

Her er det følgelig involvert både partikler (overflatereaksjoner), katalysatorer og prekursorer.

3.2.5 Katalysatorer

En rekke metallforbindelser kan virke som katalysator for dannelse av klorerte aromater gjennom en overflatereaksjon. Følgelig vil tilstedeværelsen av partikler kunne ha stor betydning. Katalyse kan foregå på flyveasken fra forbrenningen, både under og etter forbrenningsprosessen. Kobber (Cu) er kjent for å være den mest potente katalysatoren for dioksindannelse, men også jern (Fe), nikkell (Ni), sink (Zn), kalium (K) og natrium (Na) har katalytisk virkning.

Katalysatoren er aktiv både ved oksidasjon av karbon og i klorering/avkloring av organiske forbindelser. Metallkatalyse er nevnt som den viktigste årsaken til at sekundærmelting av Cu og Aluminium (Al) i USA er blant de største kjente kilder til utslipp av dioksiner. Gjenvinning av Cu fra PVC belagte kabler synes å være en "optimalt" uheldig kombinasjon. (<http://www.ejnet.org/dioxin/catalysts.html>)

3.2.6 Inhibitorer

Av inhiberende elementer nevnes i første rekke svovel og nitrogen [18]. Svovel-innholdet i brenselet vil derfor i denne sammenhengen være å betrakte som positivt. Det antas å være sulfater og nitrider som utøver effekten.

3.2.7 Prekursorer

Prekursorer er mindre klororganiske molekyler som i termiske prosesser kan gi grunnlag for dannelse av større klorerte aromatiske molekyler. Forsøk foretatt av Behroz [19] viste dannelse av polyklorerte dibenzo-*p*-dioxiner og dibenzofuraner (PCDD/Fs) i en (heterogen "spouted bed") laboratorieovn i løpet av sekunder ut fra oksidasjon av prekursorene; 1,2-diklorobensen og 2,4-diklorofenol. 2,4-diklorofenol dannet ca 100

ganger så mye PCDD/F som 1,2-diklorobensen. Dette indikerer at dannelseshastigheten av PCDD/F er mye raskere fra klorofenol prekursorer.

3.3 Spesifikt om dannelse av PCB og HCB

PCB og HCB er lite omtalt i litteraturen i forhold til PCDD og PCDF. De dannes ofte som biprodukter i forbindelse med industriell produksjon av andre klorerte forbindelser men også til en viss grad gjennom forbrenning. For eksempel vil utslipp av PCB til luft inntreffe ved bruk av forbrenning av spillolje og andre avfallsbaserte brenslere. Offshore stilles det store krav til brenselkvaliteter, avfallsbaserte produkter er derfor ikke aktuelle.

Forbrenning av kull er i følge Bailey [20], verdens tredje største kilde til utslipp av HCB. På samme måte som for dioksiner og furaner kan HCB dannes utilsiktet i forbrenningsprosesser forutsatt man ikke har optimal drift og feil forbrenningstemperatur (UNEP 2007) [21].

Strategiene for emisjonskontroll av PCB angis å være de samme som er anbefalt for å minimere emisjonene av PCDD og PCDF [22]. Dette kan indikere at dannelsesmekanismene er de samme eller lignende. Det foreligger dokumentasjon for at dioksinlignende komponenter som for eksempel PCB dannes etter de samme reaksjonsmekanismene som dioksiner (PCDD/F). Også visse trinn i den Cu katalyserte reaksjonen og organiske prekursorer indikerer et felles hastighetsbegrensende trinn [23].

Sammensetningen til det som forbrennes har som for dioksinene betydning for dannelsen. Lette brenseloljer (diesel) og naturgass forbrennes som regel i motorer og turbiner og vil generelt ikke danne klorerte forbindelser i mengder av betydning. Det er i den litteraturen som er gjennomgått ikke funnet artikler som spesifikt omtaler turbiner og dannelse av PCB og HCB. Av Tabell 1 fremgår at forbrenning av rene hydrokarboner som gass og/eller diesel vurderes som lite betydningsfulle for dannelse av PCB og HCB i Norge.

Tabell 1: PCB og HCB emisjoner til luft. Mulige kilder av betydning i Norge.*

	Main source	Medium source	Lesser source
PCB	Mobile sources (road transport)	Mineral industry	Residential combustion (wood)
	Petroleum refineries	Combustion of hazardous waste	Energy production (coal)
		Metal industry	Energy production (waste)
			Energy production (wood)
HCB	Residential combustion (wood)	Metal industry	Energy production (waste)
	Combustion of hazardous waste		Combustion of municipal waste
			Mobile sources (road transport)

* Kilde: Thomsen, M., Nielsen, O.-K. & Illerup, J.B.: "Unintentional formation and emission of the persistent organic pollutants HCB and PCB's in the Nordic countries". TemaNord 2009:518 Nordisk Ministerråd i 2009. [1].

3.3.1 HCB

Industrielt fremstilles HCB gjennom klorering av bensen ved en temperatur på ca 200 °C ved atmosfæretrykk og med jernoksid som katalysator. En annen fremstillingsmåte er katalytisk klorering av heksaklor-sykloheksan. HCB dannes utilsiktet i en rekke industrielle prosesser hvor karbon og klor er til stede. HCB har vært mye benyttet som pesticid, særlig som soppdreper i behandling av såkorn.

HCB er en hvit krystallinsk substans som er lett løselig i organiske løsemidler men praktisk talt uløselig i vann. Det er lite nedbrytbart i naturen og atmosfærisk halveringstid er estimert til 2,7 – 6 år, avhengig av breddegrad. I henhold til klassifisering gitt av International Agency on Cancer Research (IACR) hører HCB til karsinogen gruppe 2B (Mulig kreftfremkallende for mennesker).

Tabell 2: Fysiske og kjemiske egenskaper til Heksaklorbensen^a (HCB). CAS nr. 118-74-1

Egenskaper	Tallverdi
Molekylvekt	284.79
Smeltepunkt (°C)	231
Kokepunkt (°C)	323-326 (sublimerer)
Tetthet (g/cm ³ ved 20°C)	1.5691
Damptrykk (Pa ved 25°C)	0.0023
Log oktanol/vann fordelingskoeffisient	3.9-6.42 (5.5)
Vannløselighet (mg/liter ved 25°C)	0.0062
Henry's Law Constant (beregnet) ^b (Pa/mol per m ³)	131
Log oktanol/karbon fordelingskoeffisient ^c	4.31
Omregningsfaktorer	1 ppm = 11.84 mg/m ³ 1 mg/m ³ = 0.08ppm

a From ATSDR (2002); Mackay *et al* (1992)

b The Henry's Law Constant has been calculated using the tabled values for aqueous solubility and vapour pressure

c Baker *et al* (2001)

HCB dannes som biprodukt i forbindelse med produksjon av klorerte pesticider og de fleste vanlige klorerte løsemidler. Også i energikrevende reaksjoner som involverer sot (karbon og klor). Ofte katalyseres dannelsen av metaller (Bailey [20]). Barber *et. al* [24] angir utslippstall for HCB for ulike prosesser. Når det gjelder motorer er følgende angitt:

- Diesel: 21 ng/vehicle/km
- Unleaded gasoline: 0,024 ng/vehicle/km
- Leaded gasoline: 0,87 ng/vehicle/km

Forbrenning av diesel i stempelmotorer gir følgelig langt mer HCB en tilsvarende forbrenning av bensin.

3.3.2 PCB

PCB omfatter i alt 209 kongenere. Stoffgruppen kjennetegnes blant annet av høy varmekapasitet og lav ledningsevne. De anses som inerte i forhold til syrer og alkali, løses godt i fett, oljer og organiske løsemidler og er ”eksplosjonssikre”. Dette har vært ønskede egenskaper innen mange industrielle prosesser og produkter. PCB ble derfor fremstilt industrielt i stor skala frem til den skadelige effekten på mennesker og miljø ble kjent.

Tabell 3: Fysiske og kjemiske egenskaper til PCB – i alt 209kongenere. CAS nr. 11097-69-1

Egenskaper	Tallverdi
Utseende	Fargeløs, uten smak. Klar til blekt gul.
Molekylvekt	189 - 499
Smeltepunkt (°C)	104 - 105
Kokepunkt (°C)	320 - 420
Tetthet (g/cm ³ ved 20°C)	1,182 – 1,566
Damptrykk (Pa ved 25°C)	0,2 – 133x10 ⁻³
Log oktanol/vann fordelingskoeffisient	6,3 (estimert)
Vannløselighet (µg/ liter ved 25°C)	34 - 5900

Med økende klorinnhold vil aggregattilstanden til PCB molekylene endres sammen med andre egenskaper innbefattet stabiliteten i omgivelsene. PCB med klorinnhold fra 19 til 43% har krystallinsk form, fra 43–56% er de oljeaktige, fra 57–69% halvfaste, og mellom 67 og 70% er de igjen krystallinske.

De viktigste kildene til utilsiktede utslipp av PCB som påvises i naturen (vann, jord og luft) kan fordeles på 5 grupper:

- Industriell produksjon av PCB og produkter med PCB (den industrielle produksjonen er nå i hovedsak historie)
- Bruken av produkter som inneholder PCB (produkter inneholdende PCB og som fremdeles er operative)
- Utnyttelse av PCB og materialer som inneholder PCB (gjenbruk av utstyr eller PCB)
- Utslipp fra reservoarer/deponi som er forurenset med PCB
- Termiske prosesser hvor PCB:
 - Er til stede i brenselet og passerer forbrenningen upåvirket eller bare delvis nedbrutt
 - Dannes i gassfasen under forbrenning hvor det er klor til stede
 - Dannes gjennom heterogene reaksjoner som involverer prekursor kjemikalier, eller ved ”de novo” fra karbon og klor i nærvær av sot eller askepartikler

PCB emitteres ofte til luft i små mengder gjennom forbrenning av drivstoff, primært kull og restoljer. Dokumentasjonen av emisjoner fra denne type kilder er imidlertid sparsomme. I følge Lee et. al [25] vil emisjonen av PCB og andre klorerte forbindelser bestemmes av klorinnholdet i brenselet, eksempelvis er PCB emisjoner fra forbrenning av hardkull 10 til 15 ganger høyere enn fra vanlig ved. Klorinnholdet i den aktuelle kulltypen var 0,35 % mot trevirket som hadde 0,04 %. PCB er vist dannet gjennom de novo syntese og både fra PCP og PAH.

Dannelsen av PCB er i likhet med PCDD/F avhengig av oksygenkonsentrasjonen i primærkammeret. Konsentrasjonen øker med økende oksygenkonsentrasjon. ”De novo” syntese av PCB på flyveaske forekommer ved temperaturer på 300°C under betingelser som også fremmer dannelse av PCDD/F i samme størrelsesorden.

Cooper et al har målt utslipp fra ferjer som går mellom Sverige og Danmark [26]. For to litt forskjellige fartøy ble det målt i røykgassen:

Total PCB: 17-21 ng/Nm³
HCB: 0,3-1,6 ng/Nm³

Ferjene benyttet forskjellig drivstoff (gas oil og fuel oil). Det totale klorinnholdet i drivstoffene var lavt, henholdsvis 0,41 og 2,36 ppm. De laveste verdiene for PCB/HCB gjelder ferjen med lavest klorinnhold i drivstoffet. Cooper konkluderer med at de lave PCB/HCB verdiene som ble målt bl.a. skyldes lite klor i drivstoffet. Klorinnholdet i bensin og vanlige autodieselkvaliteter kan variere, men er normalt lavt og ligger normalt under 10 mg/kg (ppm) ².

Beregning av PCB-utslipp er generelt sett beheftet med stor usikkerhet. Dette skyldes lave konsentrasjoner, kompleksiteten (209 kongenere) og mangel på empiriske data fra veldokumenterte studier. Usikkerhet i beregnede utslippsmengder skyldes usikkerhet mht fastlegging av emisjonsfaktorer og usikkerhet i forbruk/utslippsvolumer for det enkelte tilfelle.

² Metrohm: Sulphur and halide determination by Combustion ion Chromatography. The Application Notebook June 2010

3.4 Oppsummering – dannelse av PCB, HCB og PCDD/F i termiske prosesser

PCB og HCB synes å være omfattet av mindre interesse enn PCDD og PCDF. Denne konklusjonen kan trekkes ut fra gjennomgang av tilgjengelig litteratur og etter samtale med forskningsmiljø som ligger langt fremme innen dette feltet (S.Marklund, Universitetet i Umeå). Hovedårsaken til dette er at toksisiteten til PCDD og PCDF, beregnet etter WHO's metode for toksisk ekvivalentfaktor (TEF) er langt høyere (Se Vedlegg 2). HCB er så langt ikke inkludert i TEF.

Når det gjelder muligheten for dannelse er hovedbetingelsene følgende (Grochowalski [27] fra 2008):

- Basiskomponentene må være tilstede, dvs karbon, hydrogen, oksygen og klor.
- Temperaturen på forbrenningsgassene må ikke overstige størrelsesorden 700°C og forbrenningsgassene må avkjøles langsomt.
- Oksygenkonsentrasjonen i forbrenningsgassene må være lavere enn ca 6 vol-%
- Lav turbulens i forbrenningsgassene

Dannelse og nedbrytning vil i de fleste forbrenningsprosesser kunne skje om hverandre. I hvilken grad det blir en netto produksjon bestemmes av et komplekst samvirke mellom medvirkende faktorer.

- Klor er den mest begrensende faktoren.
- Heterogen dannelse, det vil si involvering av overflatereaksjoner med tilstedeværelse av partikler i avgassene og katalysatorer er dominerende i forhold til gassfasedannelse (homogen dannelse).
- Temperaturen er avgjørende for om klorholdige aromater dannes eller nedbrytes. Eksakte temperaturskiller mellom dannelse eller nedbrytning er det vanskelig å sette da en rekke andre faktorer influerer.
- At oppholdstiden ved høy temperatur i forbrenningskammeret forlenges fører normalt til redusert netto dannelse.

Svovel som SO₂ og nitrogenforbindelser fungerer som inhibitorer. Ett visst svovelinnhold i brenselet vil i denne sammenhengen kunne være fordelaktig.

I en praktisk driftssituasjon er det av større nytteverdi å ha kjennskap til hvordan best unngå dannelse av klorerte aromater, Følgende tre forhold anses som grunnleggende i så henseende:

- Unngå at klor tilføres forbrenningsprosessen - gjennom brensel og forbrenningsluft
- Sikre god forbrenning gjennom høy temperatur og tilstrekkelig oppholdstid
- Kjøl røykgassen raskt ned under temperaturområdet hvor dannelse kan foregå.

4 Emisjonsfaktorer benyttet for beregning av klorerte aromatiske forbindelser

I de følgende avsnitt gjennomgås litteratur, referansedokumenter og målinger for å etablere en oversikt over emisjonsfaktorer og utslippsverdier som kan være relevante for tilsvarende utslipp offshore. Da omfanget av dokumentasjon er liten, spesielt for PCB og HCB, er det gjort en bred undersøkelse for å få en oversikt som kan gi en god pekepinn på hvilke utslippsnivå som kan forventes avhengig av type prosess og type brensel. En slik oversikt, så fremt tallene ikke spriker for mye, vil være et nyttig alternativ til direkte målinger på de spesifikke prosessene. Det er naturlig at en slik oversikt tar utgangspunkt i de emisjonsfaktorer som i dag benyttes for termiske prosesser offshore.

4.1 Beregning av utslipp til luft fra norsk offshore virksomhet

Beregning av utslipp til luft av PCB og dioksiner fra forbrenningsprosesser offshore er beskrevet i Veiledning til den årlige utslippsrapporteringen [28]. I følge Veiledningen seksjon 7.1.13 er dette komponenter som er målt i utslipp fra brønntesting. De målingene det her refereres til er tester gjennomført på Tau tidlig på 90-tallet. Det ble da gjort fullskala tester av brennere som benyttes for avbrenning av olje under brønntest. I forbindelse med disse brennertestene ble det gjennomført et stort måleprogram for å kartlegge utslippene fra slik forbrenning. Resultatene er samlet i en rapport utarbeidet av Kjelforeningen Norsk Energi fra 1994 [29].

Rapporten oppsummerer måleresultater for en lang rekke stoffer, blant annet dioksiner, klorerte bensener, PCB og PAH. (Klorerte bensener omfatter totalt tolv stoffer, HCB er en av disse). Utslipp av disse stoffene ble målt både som utslipp til luft og som utslipp i form av olje drop-out. Prøvene ble sendt til NILU for analyse. Det er ikke oppgitt spesifikt hvor mange kongenere som er kvantifisert og om f.eks. dioksiner er oppgitt som toksisk ekvivalent (TEQ). Mest trolig er dataene da total mengde målt. Det ble gjort flere sett målinger under forskjellige forhold. For dioksiner, klorerte bensener, PCB og PAH er de angitte resultater basert på fire tester. Rapporten inneholder data for maksimums- og minimumsverdi samt at det er beregnet en gjennomsnittlig verdi. Det oppgis å være betydelig usikkerhet i måleverdiene, +/- 50%.

De gjennomsnittlige verdiene er videre i rapporten benyttet for å beregne årlige utslipp fra brønntesting og "waste burning" for 1991 og 1992 basert på oppgitte mengder brent olje fra operatørene. Tabell 4 nedenfor oppsummerer de gjennomsnittlige måleverdiene for utslipp til luft.

Tabell 4: Gjennomsnittlige målte verdier fra fullskala tester på Tau.

	Målt verdi som oppgitt i rapport (referanse)	
Dioksiner	10	ng/kg
Chlorinatedbenzenes	120	µg/kg
PCB	220	µg/kg
PAH	12	mg/kg

Veiledningens tabell 44 gir emisjonsfaktorene for dioksiner, PCB og PAH som skal benyttes for forbrenningsprosesser med diesel eller annen olje som brennstoff. Her er det satt konkrete tall for kategori brønntesting. For de andre kategoriene som turbiner, motorer og kjeler angis at verdiene er feltspesifikke. I Veiledningen seksjon 7.2.1 tabell 18 er det videre beskrevet at utslippene av PCB og dioksiner skal beregnes ut fra mengde olje brent ved brønntesting slik som gjort i målerapporten fra testene på Tau. For forbrenningsprosesser med naturgass som brensel er det ikke oppgitt emisjonsfaktorer for dioksiner, PCB og PAH (Veiledningen tabell 43). HCB inngår ikke som en komponent som skal rapporteres i utslippsrapporteringen fra norsk offshore virksomhet, hverken for olje eller gass som brensel.

De anbefalte emisjonsfaktorene for PCB og dioksiner er gitt i Tabell 5. Det er her viktig å bemerke at selve tallverdiene er hentet fra OLF Veiledning til utslippsrapportering for 2000/2001³. Dette er de samme verdiene som gitt i Tau-rapporten og er iflg. e-post fra OLF 10. desember 2010 de korrekte verdiene som skal benyttes for utslippsrapporteringen.

Tabell 5: Anbefalte emisjonsfaktorer iht OLF Veiledning til Utslippsrapportering for forbrenningsprosesser. For diesel eller annen olje som brennstoff.

	Enhet	Turbin	Motorer	Kjeler	Brønntesting
PCB	gram/tonn	Feltspesifikk	Feltspesifikk	Feltspesifikk	0,22
Dioksiner	gram/tonn	Feltspesifikk	Feltspesifikk	Feltspesifikk	0,00001
PAH	gram/tonn	Feltspesifikk	Feltspesifikk	Feltspesifikk	12

4.2 Beregning av utslipp til luft i henhold til US EPA AP-42

4.2.1 Introduksjon om AP-42

US Environmental Protection Agency (EPA) har i AP-42 samlet et omfattende underlag knyttet til emisjonsfaktorer for å beregne forurensende utslipp til luft. Siste versjon av EPA AP-42 er "Fifth Edition" som opprinnelig kom i 1995. Det er foretatt årlige oppdateringer og suppleringer. De siste oppdateringer ble gjort i 2009. Oppdatert versjon av AP-42 er tilgjengelig på nettet [30]. Underlag fra EPA er ofte benyttet som referanse for andre land sitt arbeid med utslippsestimering. Følgende kapitler fra AP-42 ble vurdert å være av interesse og gjennomgått for denne studien:

- Kapittel 1: External Combustion Sources
Denne gruppen omfatter damp- og kraftproduserende anlegg (eksklusive gassturbiner og motorer), industrielle kjelanlegg og andre typer forbrenningsenheter. Gruppen er igjen delt i flere undergrupper og av disse ble følgende undergrupper gjennomgått med tanke på å finne oppdatert informasjon og emisjonsfaktorer for PCB, HCB og dioksiner:
 - 1.3 Fuel Oil Combustion
 - 1.4 Natural Gas Combustion
 - 1.11 Waste Oil Combustion
- Kapittel 3: Stationary Internal Combustion Sources
Denne gruppen omfatter gassturbiner og motorer. Tre av de fire undergruppene ble her vurdert å være av interesse og er gjennomgått:
 - 3.1 Stationary Gas Turbines
 - 3.3 Gasoline And Diesel Industrial Engines
 - 3.4 Large Stationary Diesel And All Stationary Dual-fuel Engines
- Kapittel 13: Miscellaneous Sources
Denne gruppen omfatter mye forskjellig men bare en av undergruppene er av interesse for denne studien:
 - 13.5 Industrial Flares

4.2.2 Gjennomgang av emisjonsfaktorer fra EPA

Seksjon 1.3 Fuel Oil Combustion:

Denne seksjonen omfatter bruk av olje i kjeler og andre forurensningsenheter. Hovedtyper olje innenfor denne gruppen er destillat-olje (eksempelvis No.1, 2, diesel) og rest-/tungolje (eksempelvis olje No. 5 og 6). Det beskrives ikke emisjonsfaktorer spesifikt for hverken PCB eller HCB. Heller ikke for dioksiner samlet sett.

³<http://www.olf.no/getfile.php/Dokumenter/SJEKK%20Milj%C3%B8rapporter/Dokumenter/Utslippsrapportering%20-%20Del%20B%20-%28PDF-versjon%29.pdf>

Det oppgis derimot emisjonsfaktorer for OCDD (Octachlorodibenzodioxin, en mindre kjent PCDD), benzene, pyrene og flere andre ”speciated organic compounds”.

I seksjon 1.3 oppgis i tillegg emisjonsfaktorer for POM (”Polycyclic Organic Matter”). I bakgrunnsdokumentet til seksjon 1.3 oppgis det at dette er en gruppe stoffer hvor blant annet PAH utgjør en stor undergruppe. I og med at informasjon om PAH dominerer i forhold til andre POM så blir begrepene PAH og POM noe unøyaktig av og til brukt om hverandre. Videre beskrives de langt mer giftige PCB og PBB som en undergruppe til PAH igjen. Dette tyder på at AP-42 regner PCB som en del av PAH-mengden som igjen er en del av POM-mengden. Det er kun seksjon 1.3 som beskriver POM-faktorer men for flere av de andre seksjonene i AP-42 er det gitt emisjonsfaktorer for PAH. I og med at det finnes en egen emisjonsfaktor for PAH i OLF Veiledningen har vi valgt å ta med PAH-faktorene fra AP-42 videre i oversikten over emisjonsfaktorer. Blant annet fordi dannelsesmekanismene for klorerte forbindelser kan ha en sammenheng med PAH og sot.

Seksjon 1.4 Natural Gas Combustion:

Seksjonen omfatter bruk av naturgass i kjeler og andre forbrenningsenheter. Her oppgis det heller ikke emisjonsfaktorer for PCB, HCB eller dioksiner. Men det gis emisjonsfaktorer for en lang rekke ”speciated organic compounds” som benzene, benzopyrene, dichlorobenzene, pyrene etc. Mange av disse sies å være i klasse Hazardous Air Pollutants (HAP) – en egen liste på 187 stoff satt opp av EPA.

Seksjon 1.11 Waste Oil Combustion:

Dette kapitlet kan tenkes å være av interesse da det omhandler forbrenning av oljer med forurensninger fra diverse prosesser (brukt motorolje, brukte smøre- og lageroljer og andre brukte industrielle oljer). Emisjonsfaktorene som oppgis omfatter de samme komponenter som i forangående seksjoner. Det kan være stoffer relevant for PCB, HCB og dioksin i lista over ”speciated organic compounds”. Men ingen konkrete tall for PCB, HCB, dioksiner eller PAH er angitt.

Seksjon 3.1 Stationary Gas Turbines

Seksjonen omhandler stasjonære gassturbiner benyttet i kraftgenerering, kogenerering, gasstransport og andre prosessapplikasjoner. Brennstoff er primært naturgass og destillat (No. 2 fuel oil / diesel). I den innledende teksten beskrives forhold knyttet til HAP hvor HCB, PCB og TCDD inngår på lista.

Sitat: *“Available data indicate that emission levels of HAP are lower for gas turbines than for other combustion sources! This is due to the high combustion temperatures reached during normal operation”. “The formation of carbon monoxide during the combustion process is a good indication of the expected levels of HAP emissions. Similar to CO emissions, HAP emissions increase with reduced operating loads. Typically, combustion turbines operate under full loads for greater fuel efficiency, thereby minimizing the amount of CO and HAP emissions”.*

Det oppgis emisjonsfaktorer for en del stoffer på HAP-lista, både for naturgass-fyrte og for diesel-fyrte gassturbiner. Blant disse inngår PAH som tas med videre for sammenligning. Men det oppgis ikke data for PCB og dioksiner.

Seksjon 3.3 Gasoline and Diesel Industrial Engines

Denne seksjonen omfatter bensin- og dieselmotorer opp til 450 kW (600hp). Det er oppgitt emisjonsfaktorer for mange stoffer tilhørende gruppen PAH som til slutt er summert til en total PAH. Denne totalverdien er tatt med videre for sammenlignings skyld. Forøvrig er det ikke noen tall direkte anvendbare for PCB, HCB og dioksiner.

Seksjon 3.4 Large Stationary Diesel and all Stationary Dual-fuel Engines

Det oppgis at i USA er den største anvendelsen av denne typen store motorer innenfor olje og gass utvinning og produksjon. I tillegg brukes det en del innenfor strømproduksjon. Som for de mindre motorene i foregående seksjon er det gitt emisjonsfaktorer for flere typer PAH som så er summert til en total PAH. Disse er tatt med videre. Forøvrig er det ikke noen tall direkte anvendbare for PCB, HCB og dioksiner.

Seksjon 13.5 Industrial Flares

I denne kategorien er det lite å hente spesifikt knyttet til PCB, HCB og dioksiner. Det eneste som kan ha noen sammenheng (gjennom mulige de novo dannelsesmekanismer) er mengde sot. Men emisjonsfaktorene er her angitt med liten grad av nøyaktighet

- Sot: 0 – 274 mikrogram per liter ($\mu\text{g/L}$)

hvor sot er angitt som: "nonsmoking flares, 0 micrograms per liter ($\mu\text{g/L}$); lightly smoking flares, 40 $\mu\text{g/L}$; average smoking flares, 177 $\mu\text{g/L}$; and heavily smoking flares, 274 $\mu\text{g/L}$ ".

Sot er nært knyttet til komponenter som acetylen og bensen og videre til PAH som en forløper til sotdannelse. I den grad sotpartikler vil kunne inneholde katalyserende materiale som Cu, samt at klor er tilstede så kan det være mulig at det dannes PCB, HCB og dioksiner.

4.2.3 Sammenfatning av emisjonsfaktorer fra EPA AP-42

Tabell 6 nedenfor oppsummerer tall fra EPA for forskjellige kategorier termiske prosesser og ulike brennstoff. Det som er funnet av relevante emisjonsfaktorer for sammenligning med OLF Veiledningen gjelder kun PAH og POM ("Polycyclic Organic Matter") som nevnt foran. Disse er tatt med for sammenligningens skyld og fordi de kan ha en viss sammenheng med dannelse av PCB, HCB og dioksiner.

Tabell 6: Sammenstilling av emisjonsfaktorer for PAH fra EPA AP-42.

Kategori	Emisjonsfaktor			
	Som oppgitt i kilden		Omregnet	
EPA 1.3 Fuel Oil Combustion	POM		POM	
No. 2 oil (distillate/diesel)	0,0033	(lb/10 ³ gal)	0,4659	(g/tonn)
No. 6 oil	0,0012	(lb/10 ³ gal)	0,1548	(g/tonn)
EPA 3.1 Stationary Gas Turbines	PAH		PAH	
NG fyrstasjonær GT	0,0000022	(lb/MMBtu)	0,0359	(g/10 ³ m ³)
Distillate oil fyrstasjonær GT	0,000040	(lb/MMBtu)	0,7843	(g/tonn)
EPA 3.3 Gasoline And Diesel Industrial Engines	PAH		PAH	
Diesel engines < 450 kW	0,000168	(lb/MMBtu)	3,2436	(g/tonn)
EPA 3.4 Large Stationary Diesel Engines	PAH		PAH	
Diesel engines > 450 kW	0,000212	(lb/MMBtu)	4,0931	(g/tonn)

4.3 Beregning av utslipp til luft i henhold til EEA

4.3.1 Introduksjon om EEA Air pollutant emission inventory guidebook 2009

European Environment Agency (EEA) utgir en Guidebook for beregning av luftforurensende utslipp. Dette er tidligere kjent som "EMEP CORINAIR emission inventory guidebook". Den mest oppdaterte versjonen av EEA Guidebook 2009 er tilgjengelig på nettet [31] og inneholder oppdateringer så sent som i juni 2010.

Følgende beskrivelse er gitt i innledningen:

"The guidebook is intended as a general reference and, in conjunction with the UNECE Reporting Guidelines, for use by parties reporting emissions to the LRTAP (Long-Range Transboundary Air Pollution) Convention and its protocols, and for use by European Union Member States for reporting under the National Emission Ceilings Directive. In addition the guidebook is the recommended source of methodology information for preparing emission inventories of ozone precursors and of sulphur dioxide following the 2006 Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories. The guidebook therefore complements the IPCC Guidelines. The guidebook is also frequently used as a reference document by researchers. As such it is the most influential set of emission estimation methods used in air pollution studies in Europe and elsewhere".

EEA Guidebook er delt inn i kapitler som omhandler de enkelte sektorer hvor utslippene genereres på noenlunde samme måte som EPA AP-42. Det henvises her til EEA sin nettside. Nedenfor er listet de seksjoner som ble vurdert som de aktuelle for denne studien og som ble gjennomgått med tanke på relevante data og emisjonsfaktorer:

- 1.A.1.a: Public electricity and heat production
- 1.A.4: Small combustion
- 1.B.2.a.i, 1.B.2.b: Exploration, production, transport of oil and natural gas
- 1.B.2.c: Venting and flaring
- 6.C.b: Industrial waste incineration

I tillegg til selve Guidebook finnes også et par nyttige bakgrunnsdokumenter som "Sources of HCB emission" [32] og "Sources of PCB emission" [33].

Utslippsrapporteringen i EEA Guidebook har tre nivåer; "Tier" 1, 2 og 3. Rapportering etter Tier 3 er høyeste nivå. Da har man detaljerte data eller målinger som legges til grunn. Tier 1 i motsatt ende baseres på standard ("default") emisjonsfaktorer som skal representere en type brensel innenfor en teknologisektor. F.eks. "Public electricity and heat production – Hard coal" eller "Public electricity and heat production – Natural gas". Da en Tier 1-faktor må dekke flere typer anlegg og teknologier så blir dette en mer unøyaktig metode. I mellom disse befinner seg Tier 2. Dette er en forbedring av Tier 1 ved at faktorene blir mer teknologispesifikke. F.eks. så blir det innenfor "Public electricity and heat production" gruppert i teknologier som "Dry bottom boiler", "Wet bottom boiler", "Fluid bed boiler", "Gas turbine" og "Stationary engine", som igjen kobles mot relevante brensel.

De fleste emisjonsfaktorer i EEA er oppgitt per energienhet. For konvertering til massebasis for sammenligning med OLF standard faktorer må det multipliseres med nedre brennverdi LHV (net calorific value). (Ref Guidebook kapittel 1.A.1 Energy industries, appendix E).

Emisjonsfaktorer for PCDD/F (dioksiner) er oppgitt som ng I-TEQ/GJ. Dette er det internasjonale regimet opprettet av NATO i 1989 for å beregne "toxic equivalents" hvor alle de forskjellige dioksiner har en egen I-TEF "Toxic Equivalency Factor", og hvor den mest giftige dioksinen, 2,3,7,8-TCDD har faktor 1. En annen versjon som også benyttes i litteraturen er WHO-TEQ som benytter WHO-TEF. Bruk av I-TEF gir i

gjennomsnitt rundt 10% høyere verdi enn WHO-TEF. Innenfor usikkerhetsrommet mht emisjonsfaktorer for dioksiner, PCB etc., kan disse brukes om hverandre ved sammenligning av data.

En usikkerhet ved de oppgitte emisjonsfaktorene er at det ikke framgår klart fra EEA Guidebook hvilke kongenerer som skal inngå i dioksin- eller PCB-verdiene. Men vanlig er 17 kongenerer for dioksiner og 12 kongenerer for PCB.

I det følgende er det Tier 1 faktorer som er oppgitt i tabellene. Det er her det finnes mest underlag i EEA Guidebook. Men der det finnes relevante Tier 2 faktorer er dette omtalt.

Til slutt er det viktig å nevne at EEA i stor grad benytter US EPA som referanse for mange av emisjonsfaktorene. Men som vi har sett foran så har ikke EPA emisjonsfaktorer spesifikt for PCB, HCB og dioksiner. For disse komponentene benytter EEA i hovedsak følgende referanser:

- PCB Kakareka et. al (2004) [34]
- PCDD/F UNEP (2005) [35]
- HCB Guidebook (2006) [36]

4.3.2 Gjennomgang av emisjonsfaktorer fra EEA Guidebook 2009

1.A.1.a Public electricity and heat production

Denne seksjonen i EEA beskriver metoder og data for å estimere utslipp fra forbrenning og brenselkonvertering for produksjon av elektrisitet og/eller varme for større anlegg med innfyrt effekt > 50 MWth. Innledningsvis oppsummeres det i tabellform en oversikt over de viktigste forurensningskomponentene relevante for forskjellige teknologier. Det kan bemerkes at dioksiner, PCB og HCB her er krysset av under ”boilers and furnaces” men ikke for gassturbiner og motorer.

For ”Hard coal” oppgis det i Tier 1 emisjonsfaktorer for både PCB, PCDD/F og HCB. For ”Brown coal” oppgis det i Tier 1 emisjonsfaktor for PCDD/F mens PCB og HCB står i kategorien ”Not estimated”. Det samme gjelder for ”Heavy fuel oil” og ”Other liquid fuels”.

Tilsvarende for naturgass; også her oppgir Tier 1 faktor for PCDD/F mens PCB og HCB står som ”Not estimated”. Det bemerkes at PCDD/F verdien for naturgass trolig er noe høy da den er hentet fra UNEP (2005) – ”Light fuel oil/natural gas fired power boilers” [35], og at verdien i hovedsak er basert på målinger på lettolje og at naturgass ligger en god del lavere.

Deretter kommer beskrivelse av Tier 2 faktorer. De er mer teknologispesifikke. Den eneste forskjellen fra Tier 1 faktorene som er relevant for denne studien, er at for noen teknologier så havner også PCDD/F i kategori ”Not estimated” sammen med PCB og HCB. Det gjelder NG i gassturbin, Gas oil i GT, Gas oil i store CI motorer og Gas fuel i store CI motorer.

Emisjonsfaktorene fra EEA seksjon 1.A.1.a for PCDD/F, PCB og HCB er oppsummert i henholdsvis Tabell 7, Tabell 8 og Tabell 9.

Seksjon 1.A.4 Small combustion

Denne seksjonen omhandler kjel- og forbrenningsanlegg < 50 MWth og den er delt mellom bolig (”Residential combustion”) og kommersielt (”Non-residential”). Det er kun brenslene hard coal, brown coal og biomasse som har oppgitt emisjonsfaktorer for PCB og HCB i seksjon 1.A.4. Vi tar de allikevel med i oppsummeringen for å gi en bedre indikasjon av totalbildet når det gjelder emisjonsfaktorer for disse stoffene.

Det mest interessante i seksjon 1.A.4 er at det ser ut til at mye av de samme faktorene går igjen for PCB og HCB som i 1.A.1.a, men dioksin-verdiene svinger mye mer, og er for enkelte brensler langt høyere. Det er rimelig i og med at det her gjelder mindre anlegg enn i 1.A.1.a og at spesielt i boligsammenheng vil det kunne være langt mindre effektive og optimaliserte forbrenningsprosesser. Også dannelsen av PCB og HCB vil være influert av forløpet for forbrenningsprosessen. At de allikevel har samme faktorer som i seksjon 1.A.1.a har trolig sammenheng med at dataunderlaget er langt mindre.

Tier 2 faktorene endrer ingenting for PCB og HCB. Der det er gitt Tier 2 faktorer for disse komponentene så er de lik de som er benyttet som Tier 1. For dioksiner (PCDD/F) så blir det derimot noen endringer på Tier 2 faktorene sammenlignet med Tier 1.

Emisjonsfaktorene fra EEA seksjon 1.A.4 for PCDD/F, PCB og HCB er oppsummert i henholdsvis Tabell 7, Tabell 8 og Tabell 9.

1.B.2.a.i, 1.B.2.b Exploration, production, transport of oil and natural gas

Denne seksjonen kunne tenkes å ha en del relevante data men det viser seg at den kun omfatter utslipp av NMVOC og VOC. Det er derfor ikke noe av direkte relevans i denne seksjonen.

1.B.2.c Venting and flaring

I denne seksjonen er det i hovedsak bare NO_x, CO, NMVOC og SO_x som er oppgitt med emisjonsfaktorer. I alle tabellene er PCB og HCB satt i kategorien "Not applicable" mens PCDD/F i kategorien "Not estimated". Det er derfor ikke noe relevant fra denne seksjonen.

6.C.b Industrial waste incineration

I denne seksjonen står det i oversikten på første side at den blant annet dekker "Incineration of waste oil". Men i introduksjonen deretter oppgis det at dette temaet ikke vil bli diskutert eksplisitt fordi det betyr lite i de totale nasjonale utslippene. Dermed er det ikke noe direkte relevant underlag i denne seksjonen.

4.3.3 Sammenfatning av emisjonsfaktorer fra EEA Guidebook 2009

Her er tatt med tall som kan være relevante for sammenligning og noen som ligger litt på siden, men som kan bidra til å gi en pekepinn på hvor "landet ligger". I og med at tallene er oppgitt per energimengde må relevant brennverdi (LHV) benyttes for å regne om til massebasis for lettere sammenligning med OLF Veiledningens anbefalte emisjonsfaktorer. Brennverdiene vil kunne variere noe innenfor den samme kategorien av brensler men ikke så mye at det vil gi store utslag på de omregnede faktorene. Følgende brennverdier er benyttet:

- Naturgass: 38 MJ/m³
(referanse: EEA 1.B.2.a.i, 1.B.2.b Exploration, production, transport of oil and natural gas)
- Olje og diesel: 42 GJ/tonn
(referanse: EEA 1.B.2.a.i, 1.B.2.b Exploration, production, transport of oil and natural gas)
- Hard coal (bituminous): 27 GJ/tonn
(referanse: http://bioenergy.ornl.gov/papers/misc/energy_conv.html)
- Brown coal: 15 GJ/tonn
(referanse: http://bioenergy.ornl.gov/papers/misc/energy_conv.html)
- Biomass: 15 GJ/tonn
(referanse: http://bioenergy.ornl.gov/papers/misc/energy_conv.html)

Tabell 7, Tabell 8 og Tabell 9 nedenfor oppsummerer emisjonsfaktorene fra EEA Guidebook 2009. I tillegg er det tatt med tall fra "Sources of PCB emission" [33] i Tabell 8 og fra "Sources of HCB emission" [32] i

Tabell 9. En usikkerhet ved de oppgitte tallene er at det ikke framgår klart fra EEA Guidebook hvilke kongenere som inngår i dioksin- og PCB-verdiene.

Tabell 7: Sammenstilling av emisjonsfaktorer ("Tier 1") for dioksiner fra EEA.

Kategori	Emisjonsfaktor PCDD/F (dioksiner)		
	Som oppgitt i kilden		Omregnet
EEA 1.A.1.a — Public electricity and heat production			
Hard coal	10	ng I-TEQ/GJ	0,27 μg I-TEQ/tonn
Brown coal	10	ng I-TEQ/GJ	0,15 μg I-TEQ/tonn
Natural gas (*)	0,5	ng I-TEQ/GJ	0,02 μg I-TEQ/10 ³ m ³
Heavy fuel oil	2,5	ng I-TEQ/GJ	0,11 μg I-TEQ/tonn
Other Liquid Fuels	1,5	ng I-TEQ/GJ	0,06 μg I-TEQ/tonn
Biomass	50	ng I-TEQ/GJ	0,75 μg I-TEQ/tonn
EEA 1.A.4.b Residential combustion			
Hard coal	800	ng I-TEQ/GJ	21,6 μg I-TEQ/tonn
Brown coal	800	ng I-TEQ/GJ	12,0 μg I-TEQ/tonn
Biomass	700	ng I-TEQ/GJ	10,5 μg I-TEQ/tonn
EEA 1.A.4.a, 1.A.4.c, 1.A.5 - Non-residential combustion			
Hard coal	203	ng I-TEQ/GJ	5,48 μg I-TEQ/tonn
Brown coal	203	ng I-TEQ/GJ	3,05 μg I-TEQ/tonn
Biomass	326	ng I-TEQ/GJ	4,89 μg I-TEQ/tonn

(*) Det bemerkes at PCDD/F verdien for naturgass trolig er noe høy da den er hentet fra UNEP (2005) - Light fuel oil/natural gas fired power boilers [36], og at verdien i hovedsak er basert på målinger på lettolje og at naturgass ligger en god del lavere. UNEP rapporterer et begrenset sett av tall for naturgass med verdier ca en-tjuendedel av det som her er oppgitt for naturgass, dvs rundt 0,001 μg I-TEQ/1000m³.

Tabell 8: Sammenstilling av emisjonsfaktorer ("Tier 1") for PCB fra EEA.

Kategori		Emisjonsfaktor PCB			
		Som oppgitt i kilden		Omregnet	
EEA 1.A.1.a — Public electricity and heat production					
	Hard coal	170	µg/GJ	4,59	mg/tonn
	Brown coal	NE			
	Natural gas	NE			
	Heavy fuel oil	NE			
	Other Liquid Fuels	NE			
	Biomass	60	µg/GJ	0,90	mg/tonn
EEA 1.A.4.b Residential combustion					
	Hard coal	170	µg/GJ	4,59	mg/tonn
	Brown coal	170	µg/GJ	2,55	mg/tonn
	Biomass	0,060	mg/GJ	0,90	mg/tonn
EEA 1.A.4.a, 1.A.4.c, 1.A.5 - Non-residential combustion					
	Hard coal	170	µg/GJ	4,59	mg/tonn
	Brown coal	170	µg/GJ	2,55	mg/tonn
	Biomass	0,060	mg/GJ	0,90	mg/tonn
Fra EEA "Sources of PCB" (referanse)					
	Fuel oil	3600	µg/t	3,60	mg/tonn
	Hard coal	4500	µg/t	4,50	mg/tonn

Tabell 9: Sammenstilling av emisjonsfaktorer ("Tier 1") for HCB fra EEA.

Kategori	Emisjonsfaktor HCB				
	Som oppgitt i kilden			Omregnet	
EEA 1.A.1.a — Public electricity and heat production					
Hard coal	0,62	µg/GJ	0,017	mg/tonn	
Brown coal	NE				
Natural gas	NE				
Heavy fuel oil	NE				
Other Liquid Fuels	NE				
Biomass	6,0	µg/GJ	0,090	mg/tonn	
EEA 1.A.4.b Residential combustion					
Hard coal	0,62	µg/GJ	0,017	mg/tonn	
Brown coal	0,62	µg/GJ	0,009	mg/tonn	
Biomass	6,0	µg/GJ	0,090	mg/tonn	
EEA 1.A.4.a, 1.A.4.c, 1.A.5 - Non-residential combustion					
Hard coal	0,62	µg/GJ	0,017	mg/tonn	
Brown coal	0,62	µg/GJ	0,009	mg/tonn	
Biomass	6,0	µg/GJ	0,090	mg/tonn	
Fra EEA "Sources of HCB" (referanse)					
Diesel (road and mobile sources)	21	ng/km	0,420	mg/tonn	
Firewood	60	µg/t	0,060	mg/tonn	
Hard coal	16	µg/t	0,016	mg/tonn	

Verdien fra "Sources of HCB" for Diesel (road and mobile sources) er opprinnelig gitt som 21 ng/km. Dette er basert på gamle data fra USA. Verdien er omregnet med et forbruk på 0,5 kg per mil (~0,6 l/mil). Faktoren er høy sammenlignet med andre brenslere i tabellen og må vurderes å ha stor grad av usikkerhet.

4.4 Danmark – oppdaterte faktorer for dioksiner, PCB og HCB for CHP anlegg

Energinet.dk i Danmark har gjennomført et miljøprosjekt hvor det i juni 2010 kom en rapport "Emissions from decentralised CHP plants 2007" [37]. Dette er en av få kilder som også dekker naturgassfyrte og oljefyrte motorer, gassturbiner og dampsturbin-systemer. Fagmiljøet bak denne rapporten er NERI (National Environmental Research Institute) i Aarhus og er det samme som skrev rapporten for Nordisk Ministerråd fra 2009 [1].

Rapporten kommer opp med nye, reviderte emisjonsfaktorer for CHP (Combined Heat and Power) anlegg opp til 25 MW_e. Tallene er basert på en kombinasjon av databaser fra tidligere målinger samt et betydelig antall nye målinger gjennomført på totalt 25 danske anlegg. De tidligere målingene har generelt ikke sett på et så omfattende sett av komponenter som de nye målingene som er utført i prosjektet. Derfor er basisen for emisjonsfaktorene for de mer "tradisjonelle" forurensende komponentene mer solid enn hva det er for en del av de mer "spesielle" komponentene. Sitat: "Several of the measurements of special pollutants e.g. HCB, PCB and PBDD/-F are included primarily to establish the emission level and subsequently to evaluate whether the emission levels are problematic". Dette forklarer at det også i denne studien allikevel er forholdsvis lite informasjon om emisjonsfaktorer for PCB, HCB og dioksiner som er direkte relevante og kan benyttes for offshore termiske prosesser.

Tabell 10 nedenfor sammenfatter de mest relevante tallene fra rapporten. PCDD/F er rapportert i henhold til I-TEQ basert på 17 kongenere som er den vanlige metodikken i Danmark. PCB er rapportert som WHO-TEQ basert på 12 kongenere. For enkelte av emisjonsfaktorene for PCDD/F, PCB og HCB er de oppgitt å være ”mindre enn” (<) en gitt verdi. Dette indikerer målinger under deteksjonsgrense og da brukes gjerne deteksjonsgrense som verdi. Reelt sett ligger det faktiske utslipp da lavere enn dette. F.eks. oppgis at alle nye PCB-målinger på motorer var under deteksjonsgrense og deteksjonsgrensen er derfor benyttet for alle 12 kongenere. Det samme gjaldt HCB. For PCDD/F var bare 3 kongenere over deteksjonsgrensen. Resterende er basert på deteksjonsgrense. Hvis disse hadde blitt satt til null ville verdien gitt for Gas oil fuelled engines på 0,99 ng I-TEQ/GJ blitt redusert til 0,014. Faktisk verdi ligger da et sted i dette intervallet. Det er også tatt med opplysninger om PAH i tabellen. Verdien er summen av de 15 PAH-komponentene som er analysert i måleprogrammet.

Tabell 10: Sammenstilling av emisjonsfaktorer for CHP-anlegg i Danmark [37]. (NE: Not estimated)

Kategori		Emisjonsfaktorer			
		Som oppgitt i kilden		Omregnet	
NERI Gas oil fuelled engines					
	PCDD/F	0,99	ng I-TEQ/GJ	0,042	µg I-TEQ/tonn
	PAH	8988	µg/GJ	377	mg/tonn
	HCB	0,22	µg/GJ	0,009	mg/tonn
	PCB (*)	93,2	ng/GJ	0,004	mg/tonn
	PCB (**)	0,13	ng W-TEQ/GJ	0,005	µg W-TEQ/tonn
NERI Gas oil fuelled gas turbines					
	PCDD/F	0,882	ng I-TEQ/GJ	0,037	µg I-TEQ/tonn
	PAH	NE			
	HCB	NE			
	PCB	NE			
NERI Natural gas fuelled engines					
	PCDD/F	0,57	ng I-TEQ/GJ	0,022	µg I-TEQ/10 ³ m ³
	PAH	1025	µg/GJ	39,0	mg/10 ³ m ³
	HCB	NE			
	PCB	NE			
NERI Natural gas fuelled gas turbines					
	PCDD/F	0,025	ng I-TEQ/GJ	0,001	µg I-TEQ/10 ³ m ³
	PAH	83	µg/GJ	3,2	mg/10 ³ m ³
	HCB	NE			
	PCB	NE			
NERI Fuel oil fuelled steam turbines					
	PCDD/F	0,882	ng I-TEQ/GJ	0,037	µg I-TEQ/tonn
	PAH	NE			
	HCB	NE			
	PCB	NE			

(*) Sum av måleverdiene for de 12 kongenere oppgitt i Appendix 11 i NERI-rapporten [37] uten omregning til TEQ. Dvs. reelt sett deteksjonsgrensen for hver av de. Faktisk verdi er dermed lavere.

(**) Verdien for PCB gitt i hovedtabell i NERI-rapporten (WHO-TEQ basis). Basert på deteksjonsgrense. Faktisk verdi ligger noe under et sted men høyst usikkert hvilket nivå.

4.5 Sverige – faktorer for dioksiner, PCB og HCB for skips- og veitransport

Cooper ved IVL Svenska Miljöinstitutet gjorde i 2003 – 2004 målinger av dioksiner, PCB og HCB på tre forskjellige skip [38]. En ferje som opererer i Østersjøen, et ro-ro container-skip i Nordsjøen og et ro-ro cargo-skip i Østersjøen. Målingene er gjort under varierende driftsforhold og resultatene er detaljert beskrevet. Brensel er i hovedsak tungolje ("residual oil") men det er også gjort to målinger på lettolje ("marine gas oil") benyttet på hjelpemotorer. Cooper beskriver 12 måleserier. Fra disse estimerer han midlere emisjonsfaktorer som han benytter videre for å beregne totale utslipp basert på mengde marine brenslers omsatt i Sverige.

Målingene omfatter 17 kongenere av PCDD/F og disse er oppgitt som WHO-TEQ. Cooper målte også PCB. Totalt 19 kongenere. Resultatene for PCB er oppgitt både som total mengde målt PCB samt også beregnede WHO-TEQ verdier. WHO-TEQ beregningen av PCB omfatter trolig bare 12 kongenere som i den danske NERI-rapporten [37] i og med at det står spesifikt at noen PCB kongenere ikke er med i TEQ-beregningen.

Det vil kunne være stor forskjell mellom verdier oppgitt som total PCB og WHO-TEQ PCB på samme måte som det vil kunne være det også for dioksiner. I Cooper er forholdet mellom målt total mengde PCB og WHO-TEQ PCB i området 30 000 – 100 000. Dette er langt større enn det vi får når vi sammenligner de tilsvarende tallene fra NERI-rapporten. Der er forholdet i området 1000, litt under. Men der er verdiene reelt sett bare basert på deteksjonsgrense og det er heller ikke målt mer enn de 12 kongenere som inngår i WHO-TEQ verdien.

Cooper gjør også en annen interessant analyse i sitt arbeid. Brenseloljene ble analysert for innhold av PCB, PCDD/F og HCB. Ut fra dette beregner Cooper at mengde PCB og PCDD/F i eksosgassen generelt ligger lavere enn mengden tilført med oljen. Noe som bare kan forklares at det foregår en destruksjon av PCDD/F og PCB i forbrenningsprosessen. Beregnet destruksjonsrate ligger i området 80 – 99%. Tilsvarende trend kan vi også se av HCB-tallene men der med en god del lavere destruksjonsrate. Men Cooper påpeker videre at det er betydelig usikkerhet i denne analysen da spesielt oljeanalysene og HCB eksosmålingene er beheftet med de største usikkerhetene. Men iflg Cooper indikerer resultatene at det ikke dannes ytterligere PCB og PCDD/F i forbrenningssonen enn det som kommer med brenselet.

Tabellen nedenfor oppsummerer de estimerte emisjonsfaktorene basert på målingene. Verdiene er også omregnet til enheter sammenlignbare med OLF Veiledningen. I tabellen er det også tatt med svenske faktorer for utslipp til luft av dioksiner fra dieseldrevet veitransport slik de er oppgitt hos Cooper (opprinnelig publisert i Kindbom 2004 [39]).

Tabell 11: Sammenstilling av emisjonsfaktorer målt på svenske skip [38]

Kategori	Emisjonsfaktorer			
	Som oppgitt i kilden		Omregnet	
IVL marin destillatolje (Cooper)				
PCDD/F	2,92E-06	g W-TEQ/TJ	0,123	µg W-TEQ/tonn
PCB	8,76E-03	g/TJ	0,368	mg/tonn
HCB	1,95E-03	g/TJ	0,082	mg/tonn
IVL marin tungolje (Cooper)				
PCDD/F	1,17E-05	g W-TEQ/TJ	0,491	µg W-TEQ/tonn
PCB	1,40E-02	g/TJ	0,588	mg/tonn
HCB	3,50E-03	g/TJ	0,147	mg/tonn
IVL diesel veitransport (Kindbom)				
PCDD/F			0,024 - 0,1	µg W-TEQ/tonn

4.6 Dyke et. al – utslipp av PCDD/F og PCB fra dieselmotor

I Dyke et. al [41] fra 2007 presenteres et grundig arbeid med å måle og analysere utslipp av PCDD/F og PCB fra dieselmotor. Motoren var en VW 1,9 l TDi og det ble kjørt 40 tester. Målsettingen var i hovedsak å kartlegge hvordan klorinnhold i smørelje og i drivstoff innvirker på utslippene. Testene ble kjørt med tre typer smøreljer med klorinnhold i området 12 til 259 mg/kg. Alle var basert på samme smørelje. Det ble benyttet to typer diesel drivstoff. Klorinnhold oppgis normalt ikke for vanlig motordrivstoff så det er i studien gjennomført måling av klorinnhold i vanlig diesel kjøpt på forskjellige bensinstasjoner. Ut fra dette ble to dieseltypen valgt med klorinnhold henholdsvis 0,71 og 2,52 mg/kg.

For å bestemme hva som ble dannet i selve forbrenningsprosessen ble det foretatt målinger av klorinnholdet i omgivende luft som ble sugd inn i motoren, måling av PCDD/F og PCB i omgivende luft samt måling av PCDD/F og PCB i smøreljen og dieselen. Tilsvarende som hos Cooper [38] oppgis det at PCDD/F og PCB analysen i oljen og dieselen var svært vanskelig. I motsetning til Cooper fant ikke Dyke et. al verdier over deteksjonsgrensene, hverken i oljen eller dieselen. Her må det tilføyes at Cooper benyttet andre typer brensel (residual oil). Dyke hevder at andre målinger som viser høyere verdier av PCDD/F i smørelje synes å være usikre da målingene er beheftet med stor usikkerhet. Han hevder videre at usikkerheten er så stor at slike målinger kan bidra til å trekke feil konklusjoner. Dette kan være verdt å merke seg f.eks. når Cooper [39] beregner massebalansene og finner at det destrueres i størrelsesorden 80 – 90 % gjennom forbrenningsprosessen.

Testene ble gjennomført både med og uten katalysator (DOC – Diesel Oxidation Catalyst). Katalysatoren bidrar til at utslippene av PAH og andre produkter fra ufullstendig forbrenning, reduseres betraktelig. Hovedkonklusjonene er at forskjellig klorinnholdet i smøreljen ikke påvirket utslippene av PCDD/F. Klor tilført brennkammeret via dieselen var den største klorkilden i testene. Forskjellen i klorinnhold mellom de to dieseltypene var 2,52 vs 0,71 mg/kg. Heller ikke denne endringen hadde betydning for utslippet av PCDD/F. Dette tyder på at betydningen av selve forbrenningsprosessen har større innvirkning enn visse variasjoner i brenselet.

I testene ble det også gjort eksosmålinger av de 12 dioksin lignende PCB-kongenerne som inngår i beregningen av PCB WHO-TEQ verdier. Målingene var vanskelige, verdiene var lave og beheftet med stor usikkerhet. Generelt lå de ned mot og under deteksjonsgrensen. Konklusjonen med hensyn til PCB er at

verdiene er lave og lite trolig så høye som PCDD/F verdiene uttrykt som TEQ. Dette er også i tråd med verdiene fra NERI-rapporten for Gas oil fuelled engines i tabell 10 der det er gitt tall for både PCDD/F og PCB uttrykt som TEQ.

De gjennomsnittelige emisjonsfaktorene for PCDD/F fra alle testene både med og uten katalysator er vist i Tabell 12. Verdiene er fremkommet ved at verdiene for ikke-detekterte kongenere er satt lik deteksjonsgrensen. Dyke oppgir også faktorene når disse kongenerne er satt til null, men det gjør faktorene bare marginalt mindre.

Tabell 12: Sammenstilling av emisjonsfaktorer målt fra dieselmotor av Dyke et. al [40]

Kategori	Emisjonsfaktorer			
	Som oppgitt i kilden		Omregnet	
Dieselmotor VW 1,9l Tdi med katalysator				
PCDD/F	19,0	pg I-TEQ/l	0,022	µg I-TEQ/tonn
PCB	----		----	
Dieselmotor VW 1,9l Tdi uten katalysator				
PCDD/F	99,0	pg I-TEQ/l	0,116	µg I-TEQ/tonn
PCB	----		----	

PCB ble målt men verdiene var usikre og lave, stort sett under deteksjonsgrense. Dyke oppgir derfor ikke tallverdiene men konkluderer at de er lave og lavere enn PCDD/F uttrykt i TEQ.

4.7 Utslipp av PCDD/F, PCB og HCB fra CFB-kjeler i Polen

Grochowalski beskriver i [27] fra 2008 et måleprogram gjennomført på fire forskjellige kullfyrte CFB (Circulating Fluidised Bed) kjeler i Polen for å måle faktiske utslipp av PCDD/F, PCB og HCB fra disse. Kullfyrte anlegg er i utgangspunktet ikke så relevante men da denne polske studien omfatter flere anlegg og måler både dioksiner, PCB og HCB, bidrar den til å gi et mer utfyllende bilde av totaliteten samt forholdet mellom disse komponentene. Selv om dette forholdet nødvendigvis ikke vil være det samme for flytende og gassformige brensel.

For å få dannet PCDD/F fra termiske prosesser generelt, beskriver Grochowalski fire forhold som må være oppfylt:

- Basiskomponentene må være tilstede, dvs karbon, hydrogen, oksygen og klor.
- Temperaturen på forbrenningsgassene må ikke overstige ca 700°C og forbrenningsgassene må avkjøles langsomt.
- Oksygenkonsentrasjonen i forbrenningsgassene må være lavere enn ca 6 vol-%
- Lav turbulens i forbrenningsgassene

Med høyere temperatur minimeres PCDD/F og rask kjøling av avgassen hindrer dannelse som følge av reaksjoner mellom sotpartikler og klor (de novo dannelse).

Analysene av PCDD/F omfatter 17 kongenere og er oppgitt som I-TEQ. Målingene av PCB er gjort for de 12 kongenere som inngår i beregning av WHO-TEQ verdier. De målte PCB-verdier var i hovedsak under deteksjonsgrensen så de oppgitte emisjonsfaktorene for PCB er satt lik deteksjonsgrensen, dvs de reelle verdiene ligger noe lavere. Resultatene er gitt i Tabell 13 nedenfor. Det kommenteres av Grochowalski at verdiene for PCDD/F og PCB er lave og at en CFB kjel vil operere med forbrenningsforhold hvor gassene får nok tid ved høy temperatur til å minimere utslippene. Det hevdes at langt høyere verdier måles i en del mindre anlegg. Særlig vil små private anlegg gi langt høyere verdier. *Uavhengig av kulletts brennverdi, innhold av aske og NaCl så er det selve forbrenningsprosessen som er av størst betydning.* Dette er også i

tråd med diskusjonen i kapittel 4.6 og verdiene vist i Tabell 7 fra EEA. Tilsvarende trend fremgår også hos Dyke [41] i kapittel 4.6 hvor mengden inngående klor til forbrenningsprosessen via smøreolje og diesel ikke medfører endringer i utslippene.

Det ble i Dyke et. al konkludert med at PCB-verdiene var lave og lite trolig så høye som PCDD/F-verdiene uttrykt som TEQ. Det samme viser resultatene fra NERI (). I begge disse studiene gjaldt utsagnet for målinger gjort på diesel-motorer. Men samme trend fremgår også av verdiene fra Grochowalskis forsøk med kull som brensel.

Tabell 13: Sammenstilling av emisjonsfaktorer målt på kullfyrte CFB-kjeler i Polen [27]

Kategori	Emisjonsfaktorer			
	Som oppgitt i kilden		Omregnet	
Grochowalski kullfyrte CFB-kjel anlegg 1				
PCDD/F	46,4	µg I-TEQ/TJ	0,905	µg I-TEQ/tonn
PCB	4,65	µg W-TEQ/TJ	0,091	µg W-TEQ/tonn
HCB	26,7	mg/TJ	0,521	mg/tonn
Grochowalski kullfyrte CFB-kjel anlegg 2				
PCDD/F	23,4	µg I-TEQ/TJ	0,456	µg I-TEQ/tonn
PCB	2,42	µg W-TEQ/TJ	0,047	µg W-TEQ/tonn
HCB	16,9	mg/TJ	0,330	mg/tonn
Grochowalski kullfyrte CFB-kjel anlegg 3				
PCDD/F	7,51	µg I-TEQ/TJ	0,146	µg I-TEQ/tonn
PCB	3,76	µg W-TEQ/TJ	0,073	µg W-TEQ/tonn
HCB	7,2	mg/TJ	0,140	mg/tonn
Grochowalski kullfyrte CFB-kjel anlegg 4				
PCDD/F	19,2	µg I-TEQ/TJ	0,374	µg I-TEQ/tonn
PCB	2,56	µg W-TEQ/TJ	0,050	µg W-TEQ/tonn
HCB	6,19	mg/TJ	0,121	mg/tonn

Det er i denne tabellen benyttet en brennverdi som avviker fra det som er oppgitt tidligere. Her er benyttet 19,5 GJ/tonn iht opplysninger i artikkelen.

4.8 Oppsummering av emisjonsfaktorer fra litteraturen

I Tabell 14 nedenfor gis en sammenfatning av de mest relevante emisjonsfaktorene som beskrevet i kapitlene foran. Denne studien fokuserer primært på PCB, HCB og dioksiner. PAH er allikevel tatt med i tabellen da det er en sammenheng med sotdannelse som igjen kan ha sammenheng med dioksindannelse via de novo dannelsesmekanismer. Det er under tabellen lagt inn kommentarer til noen av verdiene. Basert på de oppgitte verdiene samt kommentarene under kan følgende oppsummering gjøres:

For naturgassdrevne gassturbiner er det funnet bare to aktuelle kilder til emisjonsfaktorer for PCDD/F. EEA-verdien gjelder bruk av naturgass generelt og ikke spesifikt i gassturbiner. Tas det hensyn til kommentar 1 til tabellen vil begge kildene gi en emisjonsfaktor på rundt 0,001 µg TEQ/1000 m³. Om den nyere NERI-verdien er basert på EEA eller om de er uavhengige vites ikke. Uansett er tallunderlaget noe tynt. For PCB og HCB er det ikke funnet noen relevante data om emisjonsfaktorer for gassfyrte turbiner.

For dieseldrevne motorer finnes flere data for PCDD/F. Verdiene ligger i området ca 0,02 – 0,12 μg TEQ/tonn. De to verdiene for dieseldrevet turbin viser at de ligger innenfor samme område som motorene. Merk at EEA-verdiene er Tier 1 faktorer og er bare brenselsspesifikke og ikke teknologispesifikke. Derfor samme verdi for dieseldrevet motor og turbin. Også oljefyrte kjeler og ovner havner innefor dette området.

For marin tungolje og kjeler og ovner for kull er PCDD/F faktorene høyere. Spesielt når en går over på mindre og mer private anlegg som ikke driftes så optimalt som store anlegg.

Dioksinverdiene for brønntesting fra Tau-rapporten ligger en del høyere enn de fleste andre. Det er ikke spesifisert om disse verdiene er oppgitt som TEQ, eller bare som totalt målt mengde. Mest trolig det siste men det gis få opplysninger om analysene som er benyttet. I Cooper [38] varierer forholdet mellom målt masse PCDD/F i ng/kWh og beregnet som ng TEQ/kWh med en faktor i størrelsesorden 10 – 40. På det grunnlag kan det se ut som verdien fra Tau-rapporten skal reduseres til en tiendedel eller lavere for å kunne sammenlignes med de andre. Da kommer den ned i samme størrelsesorden som de andre faktorene for PCDD/F og blir eksempelvis noenlunde lik med det som er målt fra marin tungolje (Cooper).

Når det gjelder PCB er det langt færre målinger og emisjonsfaktorer rapportert i litteraturen. De få som finnes spriker mer enn for PCDD/F. Uansett synes verdien fra Tau-målingene å være svært høy sammenlignet med de andre. Det er ikke funnet entydige årsaker til hvorfor Tau-verdiene er så høye.

For HCB er det tilsvarende få verdier og stor sprik i dataunderlaget. Verdien som er kommentert i kommentar 3 til Tabell 14 kan virke å være i høyeste laget. Faktorene for øvrig ligger i området 0,01 mg/tonn til 0,15 mg/tonn .

Flere av de gitte faktorene for PCDD/F, PCB og HCB er basert på målinger hvor flere av de målte kongenerer var under deteksjonsgrense. I hovedsak er da deteksjonsgrensen benyttet som verdi. Dvs. at de oppgitte faktorene representerer en høyere verdi enn det som er sann verdi. En viss oversikt over detaljene i dette er fremskaffet basert på rapportene og artiklene de er hentet fra. En mer fullstendig oversikt vil kreve mer omfattende undersøkelser og helst også direkte kontakt med de aktuelle miljøer for å få avklart noen spørsmål. Det er ikke rom for det i denne studien. Men for god rapportering av slike stoffer vil det være nødvendig å anvende en felles standard og at måleresultater og bakgrunnsdata oppgis og vurderes i forhold til denne.

Tabell 14: Oppsummering av relevante og delvis relevante emisjonsfaktorer.

Kategori / Brensel / Kilde	Emisjonsfaktorer			
	PCDD/F	PCB	HCB	PAH
	[µg TEQ/1000m ³]	[mg/1000m ³]	[mg/1000m ³]	[g/1000m ³]
Gassfyrt gassturbin				
EPA 3.1 Stationary Gas Turbines				0,036
EEA 1.A.1.a Public electricity and heat production (1)	0,019			
NERI Natural gas fuelled gas turbines	0,001			0,003
	[µg TEQ/tonn]	[mg/tonn]	[mg/tonn]	[g/tonn]
Diesel og lettolje gassturbiner				
EPA 3.1 Stationary Gas Turbines				0,784
EEA 1.A.1.a Public electricity and heat production	0,063			
NERI Gas oil fuelled gas turbines	0,037			
Diesel og lettolje motorer				
EPA 3.3 Gasoline And Diesel Industrial Engines				3,244
EPA 3.4 Large Stationary Diesel Engines				4,093
EEA 1.A.1.a Public electricity and heat production	0,063			
NERI Gas oil fuelled engines	0,042	0,004	0,009	0,377
IVL marin destillatolje (Cooper)	0,123	0,368	0,082	
IVL diesel veittransport (Kindbom)	0,024 - 0,100			
Dyke dieselmotor VW 1,9 l Tdi med katalysator	0,022	(2)		
Dyke dieselmotor VW 1,9 l Tdi uten katalysator	0,116	(2)		
EEA "Sources of HCB" (3)			0,420	
Marin tungolje motorer				
IVL marin tungolje (Cooper)	0,491	0,588	0,147	
Kjeler og ovner (fuel oil / heavy fuel oil)				
EEA 1.A.1.a — Public electricity and heat production	0,105			
NERI Fuel oil fuelled steam turbines	0,037			
EEA "Sources of PCB"		3,600		
Kjeler og ovner kull				
EEA 1.A.1.a — Public electricity and heat production	0,270	4,590	0,017	
EEA 1.A.4.a, 1.A.4.c, 1.A.5 - Non-residential combustion	5,481	4,590	0,017	
EEA 1.A.4.b Residential combustion	21,600	4,590	0,017	
	[µg/tonn]	[mg/tonn]	[mg/tonn]	[g/tonn]
Brønntesting brenning av olje				
Rapport fra fullskala brønntesting på Tau	10,0	220,0		12,0

(1) Dette er en Tier 1 faktor som ikke er teknologispesifikk men som er brenselsspesifikk, dvs her gjelder naturgass generelt, om det brukes i gassturbin, kjel eller motor. Verdien er iflg EEA noe høy da den i hovedsak er basert på data fra lettolje. Det oppgis at noen få gassdata tilsier at faktor for gass skal være omtrent 20 ganger lavere. I så tilfelle blir verdien omtrent identisk med verdien oppgitt av NERI på 0,001 µg TEQ/1000m³.

(2) PCB ble målt men verdiene var usikre og lave, stort sett under deteksjonsgrensen. Dyke oppgir derfor ikke tallverdiene men konkluderer at de er lave og lavere enn PCDD/F uttrykt i TEQ.

(3) Verdien fra "Sources of HCB" for Diesel (road and mobile sources) er opprinnelig gitt som 21 ng/km. Dette er basert på gamle data fra USA. Verdien er omregnet med et forbruk på 0,5 kg per mil (~0,6 l/mil). Faktoren er høy sammenlignet med andre drivstoff i tabellen. Fra samme kilde oppgis at utslippet for blyholdig bensin er 0,87 ng/km, dvs ca 25 ganger lavere, og for blyfri bensin 0,024 ng/km, dvs. 875 ganger lavere enn for diesel. Dette virker noe merkelig og tilsier at verdien i tabellen ovenfor er beheftet med stor grad av usikkerhet.

5 Termiske prosesser offshore og mulighet for dannelse av PCB, HCB og dioksiner

I arbeidet med leting og utvinning av olje på norsk kontinentalsokkel vil følgende termiske prosesser omfatte forbrenning av hydrokarboner og som sådan være mulig kilde til aromatiske klorforbindelser såfremt betingelsene er til stede for dannelse:

1. Gassturbiner: kraftproduksjon med brenngass eller diesel som brensel
2. Motorer: kraftproduksjon med diesel som brensel
3. Fakling av brenngass
4. Brønntesting: avbrenning av olje og gass
5. Drift av kjeler fyrt med brenngass eller diesel som brensel

Tidligere har det også vært avbrenning av olje og andre komponenter i forbindelse med brønnopprensning. Dette gjøres ikke lenger. Enten tas disse tilbake i produksjonen eller så fraktes de til land for destruksjon i spesielle anlegg.

5.1 Motorer

Dieseldrevne motorer utgjør en liten del av kraftforsyningen offshore sammenlignet med gassturbiner. Drift av motorer sto for et CO₂-utslipp i 2009 på ca 824 000 tonn [41]. Dette utgjør 6,7% av de totale CO₂-utslippene rapportert fra petroleumsindustrien på norsk sokkel. De fleste motorene på norsk sokkel går på diesel som blir transportert ut til feltene fra land. Det antas at dieselen kan regnes som ren og at den ikke inneholder rester av dioksiner, PCB og HCB men at den kan inneholde små mengder klor (ref Dyke 2007 [40]).

Forbrenningen i en dieselmotor er karakterisert av å være en diffusjonsflamme med høy temperatur under høyt trykk. Dieselmotorer kan gi noe dannelse av sot pga lokalt lavere temperaturer mot sylinderveggene. Her vil det lokalt kunne bli brenseloverskudd. Totalt sett opererer dieselmotorene med luftoverskudd over hele lastområdet og det vil være oksygen tilgjengelig under hele forbrenningsforløpet.

Mulig dannelse og utslipp av PCB, HCB og dioksiner fra motorer offshore

Høy temperatur og totalt sett god tilgang på oksygen tilsier at disse stoffene ikke dannes i motorene. Men soner med lokalt lavere temperatur og brenselrik blanding gir dannelse av sot som igjen kan medføre dannelse av de klorerte komponentene via de novo syntese, forutsatt at det er klor tilstede. Klor kan komme med forbrenningsluften men denne vil normalt være filtrert. Opplysninger om benyttede filter tyder på at ulike kvaliteter benyttes, utskillingen av saltpartikler kan derfor variere. Normalt sett vil kravet til filtrering av salt være større for gassturbiner da disse opererer med høyere materialtemperaturer, noe som medfører raskere korrosjon. Klor kan også komme inn med drivstoffet men det vil her være snakk om små mengder. Det samme gjelder dioksiner, PCB og HCB. Klor kan også komme inn via smøreoljen.

Analyser med forskjellig mengde inngående klor, PCDD/F og PCB i dieselmotorer er foretatt av både Cooper [38] og Dyke [40]. Arbeidet til Cooper, beskrevet i kapittel 4.5, inneholdt analyser av tyngre marine drivstoff (residual oil) hvor det var noe innhold av slike komponenter. Men det viste seg å være mindre PCB og dioksiner i utgående eksos enn det var tilført med drivstoffet. Selv om analysen iflg Cooper var beheftet med en del usikkerhet så tydet det i hvert fall på at det ikke ble dannet ytterligere PCB og dioksiner i forbrenningen. I arbeidet til Dyke som beskrevet i kapittel 4.6 vil heller ikke en viss variasjon av klorinnhold i diesel eller smøreolje gi effekt på utslipp av PCDD/F og PCB, dvs økt mengde klor inn gir ikke økt mengde utslipp ut.

En forbrenningsprosess offshore vil uansett kunne inneholde små mengder av komponenter nødvendige for dannelse av PCB, HCB og dioksiner, dvs. karbon, hydrogen, oksygen og klor. I tillegg vil det også kunne finnes små mengder sot eller andre partikler. Det betyr at det vil kunne foregå dannelse av disse klorerte

forbindelsene selv om det kan være på et knapt påvisbart nivå. Parallelt med dannelsen vil det foregå en nedbrytning i forbrenningsprosessen og i avgassen. Forbrenningsforholdene i dieselmotorene er slik at det kan påregnes at destruksjonsprosessene vil være mer effektive og at det netto dannes svært små mengder PCB, HCB eller dioksiner.

Ved å legge resultatene fra Tabell 14 til grunn kan en emisjonsfaktor for PCDD/F ligge i området ca 0,02 – 0,12 $\mu\text{g TEQ/tonn}$. Da flere av målingene viser kongenere under deteksjonsgrensen kan det hevdes at nedre område av dette er mest representativt men dette blir en svært usikker antagelse og en mer konservativ vurdering kan med fordel gjøres. For PCB og HCB er grunnlaget for tynt til at det kan vurderes noen faktor eller faktorintervall. Men fra litteraturen framgår det at disse generelt er lave for dieselmotorer, delvis under angitte deteksjonsgrenser.

5.2 Gassturbiner

Gassturbiner som anvendes til kraftproduksjon innen letevirksomhet og produksjon på norsk sokkel er av typen aeroderivative, dvs de er modifiserte jetmotorer for fly. En av de viktigste årsakene til at turbiner velges fremfor stempelmotorer (reciprocating engines) er den lave vekten og plassbehovet i forhold til ytelsen. NPD angir i rapporten "Kraft fra land til norsk sokkel" fra 2008 [42], at det på det tidspunktet var 167 gassturbiner på norsk sokkel. 34 av disse var såkalte lav-NO_x turbiner.

Til sammen representerer turbinene en samlet installert effekt på ca 3000 MW [42]. Med en antatt årlig driftstid på vel 8000 timer representerer dette en teoretisk kraftproduksjon på ca. 25 TWh. Det totale behovet offshore er i størrelsesorden 15 TWh [42] og turbinene går dermed på en midlere last på 60 %. Men det vil være en del variasjon mellom enkelte turbiner og felt når det gjelder last. CO₂-utslippene fra turbiner var i 2009 ca 9 900 000 tonn. Det utgjør 80% av de totale CO₂ utslippene for offshore virksomheten. Turbiner representerer dermed den klart største bidragsyteren når det gjelder termiske prosesser offshore.

Gassturbiner er mer "følsomme" for drivstoffkvaliteten enn Otto-motorer. De går enten på gass eller diesel. Det kreves definerte dieselkvaliteter, vanligvis nr 1 og 2. Denne type drivstoff må derfor transporteres ut fra land. Hvis feltet produserer gass kan denne gassen etter nødvendig behandling benyttes. Både diesel og gass er drivstofftyper som inneholder minimale mengder klor.

Forbrenningsprosessen i en gassturbin er karakterisert ved høy temperatur, god blanding og luftoverskudd, dvs. høy oksygenkonsentrasjon. Forbrenningen er stabil over tid og det dannes lite sot.

Mulig dannelse og utslipp av PCB, HCB og dioksiner fra gassturbiner offshore

Brenseltyper og forbrenningsforhold peker ikke i retning av dannelse av PCB, HCB og dioksiner. Det dannes relativt lite partikler under forbrenningen noe som reduserer mulighetene for heterogen katalyse/de novo syntese på overflaten av sotpartikler.

Med diesel som drivstoff vil det meste av det som er skrevet for motorer i kapittel 5.1 være gjeldende også for gassturbiner. Også emisjonsfaktorer gjengitt i Tabell 14 indikerer at gassturbiner med diesel vil ligge innenfor samme område som dieselmotorer mht dioksin-utslipp, i området 0,04 – 0,06 $\mu\text{g TEQ/tonn}$. De faktorene som er funnet indikerer at gassdrevne turbiner ligger ytterligere en del lavere når det gjelder dioksiner, i området 0,001 $\mu\text{g TEQ/1000m}^3$. For PCB og HCB er grunnlaget for tynt til å kunne vurdere tallfestede emisjonsfaktorer. Men basert på data for motorer kan det antas at begge vil ha lave verdier også i gassturbiner, til dels under deteksjonsgrensen. Og bruk av gass som brensel vil trolig representere enda lavere verdier enn for diesel.

Det samlede bildet av gassturbinenes krav til drivstoff, driftsbetingelser, forbruk og tilgjengelig klor, indikerer entydig at potensialet for dannelse av klorerte aromatiske forbindelser er beskjedent.

5.3 Fakling

Det fakles i utgangspunktet bare når det oppstår uønskede situasjoner hvor man må kvitte seg med gass, f.eks. for å unngå trykkoppbygging i systemet. I tillegg vil det fakles når det er andre grunner til at man må kvitte seg med produsert gass, f.eks. ved brønntesting eller vedlikehold. Avgassing fra brønnopprensning går også inn i fakkelsystemet sammen med annen avgassing fra produksjons- og eventuelle vannrensesystemer. CO₂-utslippene fra fakling var i 2009 på 1 440 000 tonn og utgjorde dermed 11,6 % av totale offshore CO₂-utslipp. Det gjør fakling til den nest største termiske prosessen offshore i omsatt brensel.

Kvaliteten på brensel som går til fakling vil være mer varierende enn for motorer og turbiner. Ved en ren blow-down av prosesssystemet kan det forventes at gassen er brenngass med lite innhold av klor-komponenter, PCB eller dioksiner. Avgassing fra andre systemer som nevnt over vil derimot kunne bidra til at det kommer små mengder kjemikalier inn i systemet. Pga forbud mot bruk så vil disse ikke inneholde PCB, dioksiner eller HCB. Men andre salter og klorforbindelser kan inngå.

Fakler er rene diffusjonsflammer uten noen forblending mellom luft og brensel. De må kunne operere på variabel last, spesielt HP fakler som under blow-down vil gå fra null og helt opp mot peak-verdier i størrelsesorden 300 kg/s gass og tilbake igjen. Det er dermed vanskelig å designe en fakkell som opererer med effektive og optimale forbrenningsforhold over hele lastområdet. Iflg MacDonald [43] vil fakkelen brenne med god forbrenningsvirkningsgrad forutsatt at utløpshastigheten er tilstrekkelig høy (~10 m/s) og vindhastigheten er tilstrekkelig lav (~10 m/s). Ved forhold som gir lavere forbrenningsvirkningsgrad vil det bli større mengder uforbrent og mer dannelse av sot. Det vil også bli mer sot når fakkellgassen inneholder tyngre komponenter.

Mulig dannelse og utslipp av PCB, HCB og dioksiner fra fakler offshore

Det er ikke funnet direkte relevante verdier for utslipp av PCDD/F, PCB og HCB fra fakkellprosesser. Men spesielt under driftsbetingelser med lav forbrenningsvirkningsgrad og/eller fakkellgass med tyngre komponenter vil det kunne være sot til stede som kan bidra til økt dannelse av klorerte aromater ved heterogen katalyse / de novo syntese. I avgassplumen vil det også være grunnlag for langsom avkjøling og lengre oppholdstid i de temperaturintervallene hvor slik dannelse kan skje. Uansett, en grunnleggende forutsetning er at det er klor til stede, enten via brenselgassen eller i tilstrekkelig mengde i luften.

Pga svært lite relevant underlag og mangelfullt med data i litteraturen er det ikke grunnlag for å tallfeste emisjonsfaktorer.

5.4 Brønntesting

Brønntesting benyttes for å teste produksjonsegenskapene til en brønn. Forbrenning i forbindelse med brønntesting foregår nå i hovedsak bare for letebrønner. For eksisterende felt brukes testseparator og oljen/gassen tas til produksjonsstrømmen.

Brønntesting foregår ved vekselvis produksjon (opp til 11-12 timer, men normalt kortere tid) og avstengning med trykkoppbygging. Produsert masse (olje og gass) brennes med en kappe av sjøvann over sidebrenner/brennerbom. Produksjonsrøret er fylt med en skillevæske (cusion) før oppstart av testen. Dette kan være basevæske (olje) eller vann/saltløsninger.

Brenselet vil i hovedsak være produsert olje (og gass) men med mulighet for noen kjemikalier via f.eks. skillevæsken. Diesel kan brukes som pilotflamme og for å bidra til bedre og mer stabil forbrenning. Generelt vil det kunne være en del variasjon i brenselkvaliteten.

Forbrenningsprosessen vil til en viss grad være sammenlignbar med fakling men i og med at det er flytende brensel så vil god forbrenningsvirkningsgrad betinge en god forstøving av brenselet. Med dårlig forstøving og lav brennverdi vil det kunne bli en del uforbrent og dannelse av sotpartikler. Det kan også gi nedfall til sjøen.

Mulig dannelse og utslipp av PCB, HCB og dioksiner fra forbrenning ved brønntesting

Brønntesting er den eneste offshore operasjonen som i dag har spesifikke faktorer for å beregne utslipp av dioksiner og PCB. Faktorene er basert på fullskala testmålinger på Tau i 1992/93. Ut fra forbrenningsforholdene og brenselet som benyttes er det ikke unaturlig at forbrenning ved brønntesting er den enkeltkilden som vil gi de største emisjonsfaktorene sammenlignet med drift av motorer, turbiner og gassfakling. Målingene fra Tau er de eneste som er identifisert som direkte relevante for denne typen avbrenning.

Rapporten fra testene på Tau oppgir måleverdiene i vekt per vektenhet brensel. Det sies ikke noe om verdiene er omregnet til en TEQ-verdi. Ved å benytte et omtrentlig omregningsforhold som kan utledes fra dataene til Cooper [38] (se kapittel 4.8) så vil mengden målt dioksin fra Tau-målingene ligge noenlunde i samme området som emisjonsfaktorene for dioksiner gitt i Tabell 14. Verdiene befinner seg imidlertid i den øvre delen av området noenlunde tilsvarende som Cooper gir for marin tungolje. Men en slik omregning er høyst usikker og spesielt når det mangler en del detaljer omkring analysene fra Tau-målingene.

De målte PCB-verdier fra Tau er som tidligere nevnt betydelig høyere enn alle de andre emisjonsfaktorene som er funnet for PCB. Det er ikke funnet entydige årsaker til hvorfor. Prøvetakingsprosedyrer og analysemetodikk er ikke kjent. Med den bakgrunnsinformasjonen som foreligger er det vanskelig å si noe mer konkret om de målte PCB-verdiene er realistiske for avbrenning av olje ved brønntesting slik det gjøres i dag.

For HCB finnes verken målinger eller annet datagrunnlag som kan rettferdiggjøre et estimat av emisjonsfaktor.

5.5 Kjeler

Kjeler utgjør en svært liten andel av forbrenningsprosessene offshore. Målt i CO₂-utslipp bare 1,2%. Mye av det som er nevnt tidligere i kapittel 4 og kapittel 5 for gass og olje vil gjelde for kjeler og det er ikke gjort noen spesifikke vurderinger ut over det.

6 Oppsummering

Den beste måten å dokumentere utslipp til luft på, er normalt å gjennomføre målinger etter aksepterte standarder. Sammenligninger med tilsvarende aktiviteter eller prosesser er et annet alternativ. Dette kan gjøres kvantitativt gjennom bruk av emisjonsfaktorer. All bruk av faktorer som er fastlagt gjennom tester og målinger i andre bransjer betinger en viss likhet mellom prosessene og at de er så veldefinerte at overføring av data kan skje uten alt for mange forbehold.

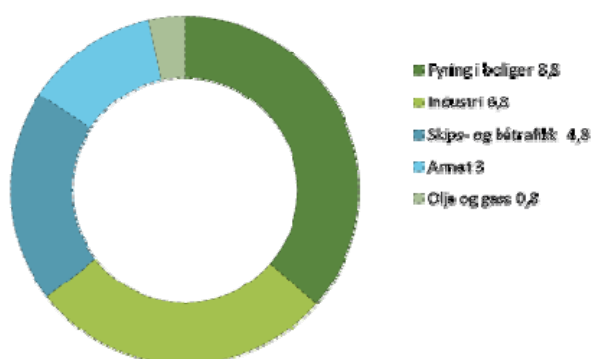
Når det gjelder termiske prosesser knyttet til offshore olje og gassproduksjon mangler naturlig nok både on-site målinger og et tilstrekkelig antall gode målinger gjennomført på direkte sammenlignbare aktiviteter. Det eneste som er funnet er en avgrenset test som simulerte brønntesting og ble foretatt tidlig på -90 tallet på Tau. En litteraturstudie som har favnet relativt vidt har heller ikke fullt ut gitt ønsket informasjon.

Ustabile forbrenningsforhold gir en høyst variabel forbrenning. Dette kan være tilfelle med fakling av gass og brenning knyttet til brønntesting. De termiske prosessene som er knyttet til kraftproduksjon, gassturbiner og motorer, er derimot stabile prosesser hvor forbrenningsbetingelsene kan være nær optimale.

Fra gjennomgåtte studier av aktiviteter som grenser inn til dette temaet er det funnet en betydelig mengde data av varierende kvalitet. Mangelen på standardisering gjør at det er benyttet ulike fremgangsmåter når det gjelder selve forbrenningen, prøvetakingen og analysene. Følgelig er det foreliggende datamaterialet til dels sprikende. Lave konsentrasjoner hvor enkeltkomponenter er under deteksjonsgrensen, har ført til utstrakt bruk av nettopp deteksjonsgrensen som reell konsentrasjon. Dette resulterer lett i for høye estimat av utslippene.

Sammenstilling av rapporterte verdier som vist i Tabell 14 viser et visst sammenfall i tallmaterialet, men med noe spredning og ukjent nøyaktighet. Emisjonsfaktorene som er listet opp viser imidlertid at det er systematiske forskjeller mellom de enkelte forurensningstyper og termiske prosesser og brensel/drivstoff. For dioksiner oppgir de fleste studier og annen dokumentasjon slik som EEA verdiene i toksiske ekvivalenter (TEQ eller TEF). Dette gjøres også av norske myndigheter som vist i figuren nedenfor. WHO har valgt å inkludere PCB i TEQ system.

→ Utslipp av dioksiner i 2007
totalt 24 g TEQ



KILDE: Miljø- og forurensningsdirektoratet, 2019: www.miljostatus.no

Figur 3: Utslipp av dioksiner i Norge 2007 gitt i TEQ (<http://www.miljostatus.no/Tema/Kjemikalier/Noen-farlige-kjemikalier/Dioksiner-og-furaner/#D>)

Når TEQ benyttes ved mengde eller konsentrasjonsangivelser må det klargjøres hvilke kongenere som inngår i omregningen. Verdiene gitt av OLF og fra målingene på Tau tyder på å være gitt som total mengde. De er derfor ikke direkte sammenlignbare med en del av de andre faktorene og måleverdiene funnet for dioksiner i litteraturen.

En forbrenningsprosess offshore vil kunne inneholde små mengder av komponenter nødvendige for dannelse av PCB, HCB og dioksiner, dvs. karbon, hydrogen, oksygen og klor. I tillegg vil det også kunne finnes små mengder sot eller andre partikler. Det betyr at det vil kunne foregå dannelse av disse klorerte forbindelsene selv om det kan være på et knapt påvisbart nivå. Parallelt med dannelsen vil det foregå en nedbrytning både i forbrenningsprosessen og i avgassen:

- Motorer: Forbrenningsforholdene i dieselmotorene er slik at det kan påregnes at destruksjonsprosessene vil være mer effektive og at det netto dannes svært små mengder PCB, HCB eller dioksiner
- Gassturbiner: Brenseltyper og forbrenningsforhold i en gassturbin peker ikke i retning av dannelse av PCB, HCB og dioksiner. Det dannes relativt lite partikler under forbrenningen noe som reduserer mulighetene for heterogen katalyse/de novo syntese på overflaten av sotpartikler. Det samlede bildet av gassturbinenes krav til drivstoff, driftsbetingelser, forbruk og tilgjengelig klor, indikerer entydig at potensialet for dannelse av klorerte aromatiske forbindelser er beskjedent.
- Fakling: Det er ikke funnet direkte relevante verdier for utslipp av PCDD/F, PCB og HCB fra faklingsprosesser. Men spesielt under driftsbetingelser med lav forbrenningsvirkningsgrad og/eller fakkelgass med tyngre komponenter vil det kunne være sot til stede som kan bidra til økt dannelse av klorerte aromater ved heterogen katalyse / de novo syntese. I avgassplumen vil det også være grunnlag for langsom avkjøling og lengre oppholdstid i de temperaturintervallene hvor slik dannelse kan skje. En grunnleggende forutsetning er at det er klor til stede, enten via brenselgassen eller i tilstrekkelig mengde i luften.
- Brønntesting: Ut fra forbrenningsforholdene og brenselet som benyttes er det ikke unaturlig at forbrenning ved brønntesting er den enkeltkilden som vil gi de største emisjonsfaktorene sammenlignet med drift av motorer, turbiner og fakling av gass. Målingene fra Tau er de eneste som er identifisert som direkte relevante for denne typen avbrenning.

Med basis i tallmaterialet og oppsummeringen av emisjonsfaktorer i Tabell 14 kan følgende faktorer og kommentarer være representative i offshoresammenheng:

- Dieselfyrte motorer:
 - PCDD/F (dioksiner) i området ca 0,02 – 0,12 µg TEQ/tonn
 - PCB og HCB: for lite tallunderlag. Men litteraturen tilsier lave verdier.
- Dieselfyrte turbiner:
 - PCDD/F i området 0,04 – 0,06 µg TEQ/tonn
 - PCB og HCB: for lite tallunderlag. Men litteraturen tilsier lave verdier.
- Gassfyrte turbiner:
 - PCDD/F i området 0,001 µg TEQ/1000m³
 - PCB og HCB: for lite tallunderlag. Men litteraturen tilsier lave verdier.
- Fakling:
 - For lite underlag til å kunne estimere noen verdi.
 - Potensial for dannelse under forhold med dårlig forbrenning og mye sot.
- Brønntesting:
 - Resultatene fra testene på Tau er de eneste direkte representative verdiene som er funnet.

- Basert på resultatene fra en studie av diesel skipsmotor kan målt total mengde dioksin reduseres med en faktor 10-40 for å kunne gi en noenlunde representativ sammenligning med verdier oppgitt som TEQ. Da blir dioksinverdien fra Tau-målingene liggende i ca samme område som verdiene fra andre sammenlignbare prosesser og brensel.
- De målte PCB-verdier fra Tau er betydelig høyere enn alle de andre emisjonsfaktorene som er funnet for PCB. Det er ikke funnet entydige årsaker til hvorfor.

Kvantifisering av PCB, HCB og dioksiner i avgasser fra termiske prosesser knyttet til produksjonen av olje og gass på norsk sokkel er usikker. Den samme usikkerheten omfatter imidlertid tilsvarende og andre typer landbaserte utslippskilder. Det foreligger lite empirisk materiale som grunnlag for å etablere gode bransjespesifikke emisjonsfaktorer. Basert på de mest relevante faktorer fra andre bransjer må det konkluderes med at utslippsnivåene for de aktuelle komponenter og prosesser er lave. Dette gjelder spesielt for turbiner og motorer som står for det meste av drivstofforbruket på norsk sokkel.

Mer nøyaktige utslippsestimat kan gjøres når bedre tallmateriale foreligger og det er avklart hvilke forutsetninger som skal legges til grunn mht metodikk og måleenheter. Ut fra prosessenes karakter og det sammenligningsgrunnlag som foreligger, er det klare indikasjoner på at utslippene av klorerte aromater fra offshorenæringen er lave. Bransjen driver et systematisk arbeid med å begrense utslipp av andre forurensningskomponenter til luft. Disse tiltakene innebærer normalt også en reduksjon av klorerte aromater.

7 Referanser

1	Thomsen, M., Nielsen, O.-K. & Illerup, J.B.: "Unintentional formation and emission of the persistent organic pollutants HCB and PCB's in the Nordic countries". TemaNord 2009:518 Nordisk Ministerråd i 2009.
2	Van Remmen 1998. "Evaluation of the Available Air Pollution Control Technologies for the Achievement of the MACT Requirements in the Newly Implemented New Source Performance Standards (NSPS) and Emission Guidelines (EG) for Hospital and Medical/Infectious Waste Incinerators." <i>Waste Management</i> 18:393–402
3	UNEP 2003. Standardized Toolkit for Identification and Quantification of Dioxin and Furan Releases. United Nations Environment Programme. Edition 2.1 December 2005.
4	Taylor PH, Sidhu SS, Rubey WA, Dellinger B, Wehrmeier A, Lenoir D, Schramm KW.: Evidence for a Unified Pathway of Dioxin Formation From Aliphatic Hydrocarbons, Symposium (International) on Combustion 1998; 2,1769-1775.
5	Wehrmeier A, Lenoir D, Sidhu SS, Taylor PH, Rubey WA, Kettrup A, Dellinger B. Role of Copper Species in Chlorination and Condensation Reactions of Acetylene, Environ. Sci. Technol. 1998; 32,(18) :2741-2748.
6	Stanmore, B R: The formation of dioxins in combustion systems, Review article in Combustion and Flame, 136 (2004) 398-427.
7	Addink R, Olie K.: Mechanisms of Formation and Destruction of Polychlorinated Dibenzo-P-Dioxins and Dibenzofurans in Heterogeneous Systems, Environ. Sci. Technol. 1995; 29,(6) :1425-1435.
8	Iino F, Imagawa T, Takeuchi M, Sadakata M. De Novo Synthesis Mechanism of Polychlorinated Dibenzofurans From Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and the Characteristic Isomers of Polychlorinated Naphthalenes, Environmental-Science-and- Technology. April 1999; 33, (7), 1038-1043.
9	Ryu JY, Mulholland JA, Dunn JE, Iino F, Gullett BK.: Potential Role of Chlorination on Pathways in PCDD/F Formation in a Municipal Waste Incinerator, Environ. Sci. Technol. 2004; 38,(19) :5112-5119
10	Wikstrom E, Ryan S, Touati A, Telfer M, Tabor D, Gullett BK. Importance of Chlorine Speciation on De Novo Formation of Polychlorinated Dibenzo-p-Dioxins and Polychlorinated Dibenzofurans, Environ. Sci. Technol. 2003; 37,(6) :1108-1113.
11	Marklund Stellan, Universitetet i Umeå: Formation of dioxins and how to minimize the emissions. PowerPoint presentasjon. chalmers.se/chem/EN/...f0/090525_Stellan_Marklund.ppt
12	Liljelind, P.: Studies of formation and catalytic decomposition of chlorinated dioxins and related compounds in lab-scale experiments. Thesis. Department of Chemistry, Environmental Chemistry. Umeå University. 2002.
13	Gullett BK, Sarofim AF, Smith KA, Procaccini C.: The Role of Chlorine in Dioxin Formation, Process Safety and Environmental Protection 2000; 78,(B1) :47-52
14	Aurell, J: Effects of Varying Combustion Conditions on PCDD/F Formation. Doctoral Thesis, Department of Chemistry, Umeå University, Umeå, Sweden. ISBN 978-91-7264-617-9 , 2008.
15	Fängmark, B. Stromberg, N. Berge and C. Rappe. In: Dioxin 93 Vienna, Austria, September, Formation of PCDDs, PCDFs, and PCBs during High Temperature Filtration of Flue Gases in a Pilot Incinerator 11 (1993), pp. 257–260 Short Papers
16	Fängmark I, Stromberg B, Berge N, Rappe C. The Influence of Fly Ash Load and Particle Size on the Formation of PCDD, PCDF, PCBz and PCB in a Pilot Incinerator, Waste Manag. & Res. 1995; 13,(3) :259-272.
17	Weber R, et.al: Formation of PCDF, PCDD, PCB and PCN in de novo synthesis from PAH:

	Mechanistic aspects and correlation to fluidized bed incinerators. Chemosphere Volume 44, Issue 6 , September 2001, Pages 1429-1438
18	Hedman, Björn.: Dioxin emissions from small-scale combustion of bio-fuel and household waste. PhD thesis, Umeå Universitet, 2005. ISBN 91-7305-956-0
19	S. Behrooz Ghorishi and Elmar R. Altwicker : Rapid formation of polychlorinated dioxins/furans during the heterogeneous combustion of 1,2-dichlorobenzene and 2,4-dichlorophenol. Chemosphere Volume 32, Issue 1 , January 1996, Pages 133-144
20	Bailey R.E. 2001. "Global Hexachlorobenzene Emissions." <i>Chemosphere</i> 43:2.
21	UNEP 2007a: Technical guidelines on the environmentally sound management of wastes consisting of, containing or contaminated with the pesticides aldrin, chlordane, dieldrin, endrin, heptachlor, hexachlorobenzene (HCB), mirex or toxaphene or with HCB as an industrial chemical, Geneva: UNEP, Secretariat of the Basel Convention, 30 p.
22	UNEP 2007b: Technical guidelines on the environmentally sound management of wastes containing or contaminated with unintentionally produced polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDDs), polychlorinated dibenzofurans (PCDFs), hexachlorobenzene (HCB) or polychlorinated biphenyls (PCBs), Geneva: UNEP, Secretariat of the Basel Convention, 16 p.
23	Lemieux, P.M.: Bench-scale studies on the simultaneous formation of PCBs and PCDDFs from combustion systems, <i>Waste Management</i> 21 (2001) 419-425
24	Lee, R. M., Coleman, P., Jones, J., Jones, K. and Lohmann, R.: Emission Factors and Importance of PCDD/Fs, PCBs, PCNs, PAHs and PM10 from the Domestic Burning of Coal and Wood in the U.K. <i>Environ. Sci. Technol.</i> 2005, 39, 1436-1447
25	Lee, R. M., Coleman, P., Jones, J., Jones, K. and Lohmann, R.: Emission Factors and Importance of PCDD/Fs, PCBs, PCNs, PAHs and PM10 from the Domestic Burning of Coal and Wood in the U.K. <i>Environ. Sci. Technol.</i> 2005, 39, 1436-1447
26	Cooper, D A, Peterson, K and Simpson, D: Hydrocarbon, PAH and PCB emissions from ferries: a case study in the Skagerak-Kattegat-Øresund region. <i>Atmospheric Environment</i> Vol 30, No. 14, pp2463-2473, 1996.
27	A. Grochowalski, J. Konieczynski. PCDDs/PCDFs, dl-PCBs and HCB in the flue gas from coal fired CFB boilers. <i>Chemosphere</i> 73 (2008) 97–103.
28	OLF. Veiledning til den Årlige Utslippsrapporteringen. Datert 13. januar 2009. (http://www.olf.no/miljoerapporter/veiledning-til-utslippsrapportering-article1958-247.html)
29	Emissions and discharges from well testing. OLF Environmental program phase II, Project C 01. Paul Østland - Kjelforeningen Norsk Energi. 1994.
30	U.S. Environmental Protection Agency. AP 42, Fifth Edition, Compilation of Air Pollutant Emission Factors, Volume 1: Stationary Point and Area Sources. http://www.epa.gov/ttn/chief/ap42/
31	EMEP/EEA air pollutant emission inventory guidebook 2009 - Technical guidance to prepare national emission inventories, published by the EEA, Technical report No 9/2009 (ISSN 1725-2237) http://www.eea.europa.eu/publications/emep-eea-emission-inventory-guidebook-2009
32	Sources of HCB emission. Version: 2.1, August 2005. Authors: Sergey Kakareka, Tamara Kukharchyk http://www.eea.europa.eu/publications/EMEPCORINAIR5/page002.html
33	Sources of PCB emission. Version: 2.1, August 2005. Authors: Sergey Kakareka, Tamara Kukharchyk. Edited by: Knut Breivik http://www.eea.europa.eu/publications/EMEPCORINAIR5/page002.html
34	Kakareka S., Kukharchyk T., Khomich V. (2004) Research for HCB and PCB Emission Inventory Improvement in the CIS Countries (on an Example of Belarus) / Belarusian Contribution to EMEP. Annual Report 2003. Minsk, 2004.
35	UNEP 2005, Standardised toolkit for identification and quantification of dioxin and furan releases, Edition 2.1, UNEP Chemicals, Geneva, December 2005.

	http://www.chem.unep.ch/Pops/pcdd_activities/toolkit/default.htm
36	Guidebook (2006), EMEP/CORINAIR Emission Inventory Guidebook, version 4 (2006 edition), published by the EEA, Technical report No 11/2006, http://reports.eea.europa.eu/EMEPCORINAIR4/en/page002.html
37	NERI Technical Report No. 786. Emissions from decentralised CHP plants 2007 - Energinet.dk Environmental project no. 07/1882. Project report 5 – Emission factors and emission inventory for decentralised CHP production.
3	Cooper, D A.: HCB, PCB, PCDD and PCDF emissions from ships. Atmospheric Environment, Vol. 39, pages 4901-4912, 2005.
39	Kindbom, K., Boström C-Å., Palm A., Skårman T., Sternbeck, J., Fagerlund, J., Gustafsson, T., Linder, I., 2004. Emissions of particles, metals, dioxins and PAH in Sweden. SMED report May 2004 for the Swedish Environmental Protection Agency, Available from IVL Swedish Environmental Research Institute, Gothenburg, Sweden.
40	Dyke et. al Investigations on the effect of chlorine in lubricating oil and the presence of a diesel oxidation catalyst on PCDD/F releases from an internal combustion engine. Chemosphere 67 (2007) 1275–1286.
42	NPD, NVE. Kraft fra land til norsk sokkel. Rapport 2008.
43	MacDonald R.J. (1990). ‘Industrial flare efficiency’, University of Waterloo. Report prepared for the Industrial Program Branch, Environment Canada.

8 Forkortelser og definisjoner

APC	Air Pollution Control
CEM	Continuous Emission Monitoring
CFB	Circulating Fluidized Bed
CHP	Combined Heat and Power
dg	dry gas
mg/m ³	Milligram/ m ³
µg/m ³	Microgram/m ³
ng/m ³	Nanogram/m ³
GJ	gigaJoule
kW/GW	Kilowatt/Gigawatt
hp	Horse power/hestekraft
EPA	Environmental Protection Agency
KLIF	Klima og forurensningsdirektoratet
NILU	Norsk institutt for luftundersøkelser
EEA	European Environment Agency
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change
IACR	International Agency on Cancer Research
CAS no	Chemical Abstracts Chemicals reg. nr.
LRTAP	Long-Range Transboundary Air Pollution
UNEP	United Nations Environmental Programme
LHV	Net calorific value/nedre brennverdi
HCl	Saltsyre
NMVOG	Non Methane Volatile Organic Compounds
CO	Karbonmonoksid
TEQ	Toksiske ekvivalenter
I-TEQ	International TeCDD-equivalents
HAP	Hazardous Air Pollutants
MSW	Municipal Solid Waste /Kommunalt avfall
PAH	Polyaromatiske hydrokarboner
PCB	Polyklorerte bifenyler
PCBz	Polyklorerte bensener
HCB	Heksaklorbensen
PCDD	Polyklorerte dibenso- <i>p</i> -dioksiner
PCDF	Polyklorerte dibensofuraner
PCDT	Polyklorerte dibensothiofener
PCPh	Polyklorerte fenoler
OCDD	Oktaklordibensodioksin
PCN	Polyklorerte naftalener
PIC	Products of Incomplete Combustion
POPs	Persistent Organic Pollutants

POM	Partikulært organisk materiale
PVC	Polyvinyl chloride
TeCDD	Tetra-klorert dibenzo-p-dioxin
TEF	Toksisk Ekvivalent Faktor
Air factor	Aktuell lufttilførsel/støkiometrisk (teoretisk) luftmengde som er påkrevet for å oppnå fullstendig forbrenning
Kongenere	Kjemiske forbindelser som har lignende struktur funksjon og opprinnelse.

A Vedlegg 1

Litteratursøk

Innledende litteratursøk ble gjort 2010-11-04 i databasene Scopus og Web of Science.

Følgende søk søketermer ble brukt:

(emission OR formation) AND (hcb OR pcb OR dioxine*) AND (oil production OR gas production OR oil refinery OR reciprocating engine* OR boiler* OR flare)

Etter gjennomgang av resultatet ble søketermer justert og nytt søk gjennomført 2010-11-08.

Følgende søketermer ble brukt:

(emission* OR formation) AND (chlorinated aromatic compound OR pcb OR hcb) AND (combustion OR flame* OR thermal conversion OR gas turbine* OR waste incineration*)

Dette søket ga et mer relevant resultat, og vi utvidet søket til flere databaser. Scopus, ISI Web of Science og EI Compendex gir til sammen god dekning på artikler, konferansepapers og patenter. Vi sjekket ETDEWeb for å dekke rapportlitteratur og utredninger, og avgrenset søket her til litteratur publisert etter år 2000. Kompletterende søk ble gjort i biblioteksbasene og nettbokhandel for å dekke eventuelle relevante bokutgivelser.

Nærmere beskrivelse av databaser og informasjonskilder:

[Scopus](#): Tverrfaglig database som indekserer referee-tidsskrifter, konferanser, bokserier, patenter. Databasen dekker også Articles-in-Press og åpne institusjonelle arkiv.

[Web of Science](#): Tverrfaglig database som indekserer vitenskapelig litteratur. Databasen dekker journalartikler tilbake til 1987 og konferanselitteratur tilbake til 1991.

[EI Compendex](#): Dette er den største databasen innen ingeniørfagene. Indekserer tidsskrifter, konferanselitteratur, magasiner og rapporter, også articles-in-press. Data tilbake til 1969.

[ETDEWeb](#) (ETDE World Energy Base): Energirelatert litteratur fra hele verden samles inn og indekserer i ETDEWeb. Her finner vi rapporter, offentlige utredninger, tidsskriftartikler og konferanselitteratur.

[BIBSYS](#): Katalog over samlingene i norske universitets- og høyskolebibliotek, samt mange fag-og forsknings-bibliotek. Katalogen gir oversikt over bl.a. bøker, rapporter og konferansepublikasjoner.

[KVK](#) (Karlsruher Virtueller Katalog): Søkeportal som gir tilgang til nasjonale bibliotekskataloger i hele Europa.

[Amazon.com](#): Nettbokhandel

B Vedlegg 2

Toksisk ekvivalent faktorer (TEQ/TEF) for PCDD/F og PCB

Congeners	WHO (WHO-TEQ)	International (I-TEQ)
2,3,7,8 -TeCDD	1	1
1,2,3,7,8 -PeCDD	1	0.5
1,2,3,4,7,8 -HxCDD	0.1	0.1
1,2,3,6,7,8 -HxCDD	0.1	0.1
1,2,3,7,8,9 -HxCDD	0.1	0.1
1,2,3,4,6,7,8 -HpCDD	0.01	0.01
OCDD	0.0001	0.001
2,3,7,8 -TeCDF	0.1	0.1
1,2,3,7,8 -PeCDF	0.05	0.05
2,3,4,7,8 -PeCDF	0.5	0.5
1,2,3,4,7,8 -HxCDF	0.1	0.1
1,2,3,6,7,8 -HxCDF	0.1	0.1
1,2,3,7,8,9 -HxCDF	0.1	0.1
2,3,4,6,7,8 -HxCDF	0.1	0.1
1,2,3,4,6,7,8 -HpCDF	0.01	0.01
1,2,3,4,7,8,9 -HpCDF	0.01	0.01
OCDF	0.0001	0.001
3,4,4',5 -TeCB (# 81) ⁽¹⁾	0.0001	
3,3',4,4' -TeCB (# 77)	0.0001	
3,3',4,4',5 -PeCB (# 126)	0.1	
3,3',4,4',5,5' -HxCB (# 169)	0.01	
2,3,3',4,4' -PeCB (# 105)	0.0001	
2,3,4,4',5 -PeCB (# 114)	0.0005	
2,3',4,4',5 -PeCB (# 118)	0.0001	
2',3,4,4',5 -PeCB (# 123)	0.0001	
2,3,3',4,4',5 -HxCB (# 156)	0.0005	
2,3,3',4,4',5,5' -HxCB (# 157)	0.0005	
2,3',4,4',5,5' -HxCB (# 167)	0.00001	
2,3,3',4,4',5,5' -HpCB (# 189)	0.0001	

1) Nummerering i henhold til International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) er angitt i patentenesene.



Teknologi for et bedre samfunn
www.sintef.no